# (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

# (43) 国際公開日 2003年12月11日(11.12.2003)

**PCT** 

# (10) 国際公開番号

(51) 国際特許分類7:

B32B 33/00

WO 03/101734 A1

(21) 国際出願番号:

PCT/JP03/06739

(22) 国際出願日:

2003年5月29日(29.05.2003)~

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-157106 2002年5月30日(30.05.2002) JP

特願 2002-315809

2002年10月30日(30.10.2002) JP

特願 2002-334952

2002年11月19日(19.11.2002)

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本 印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区市谷加賀町 一丁目 1番1号 Tokyo (JP).

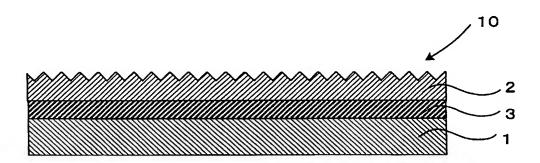
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 阿部 一浩 (ABE, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都 新宿区市 谷加賀町 一丁目 1番 1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 柴田 隆之 (SHIBATA, Takayuki) [JP/JP]; 〒 162-8001 東京都 新宿区市谷加賀町 一丁目 1番 1号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

/続葉有/

(54) Title: DECORATIVE MATERIAL AND DECORATIVE SHEET

(54) 発明の名称: 化粧材及び化粧シート



(57) Abstract: A decorative sheet, such as decorative paper, or decorative material having the same stuck thereto, which can suppress skinny appearance, being excellent in not only scratching resistance but also anti-staining properties and which can realize an arrangement capable of presenting three-dimensional design at reduced cost. In particular, a decorative material (10) comprising a substrate (1) and, superimposed thereon, a luster regulating resin layer (2) constituted of a matter resulting from crosslink hardening of an ionizing radiation hardenable resin composition containing a frosted silica, wherein a frosted silica having undergone surface treatment with a wax of fatty acid type, such as stearic acid, is used as the frosted silica. Although the luster regulating resin layer may be one of uniform thickness, patterned partial forming thereof enables presenting a design with uneven surface. The luster regulating resin layer is formed by performing gravure printing or gravure coating of an ionizing radiation hardenable resin composition especially in solvent-free form with the use of a doctor blade and a gravure printing plate.

(57) 要約: 本発明は、特に化粧紙等の化粧シート、或いはそれを貼着した化粧材に於いて、目痩せが目立ち難く、 耐スクラッチ性と共に耐汚染性にも優れ、且つ立体感のある意匠感も表現可能な構成を、なるべく低コストで実現 できる様にすることである。 上記目的を達成するために、本発明は、基材1上に、艶消しシリカを含有する電離 放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化物からなる艶鯛整樹脂層2を設けた化粧材10にて、艶消しシリカとして、ス テアリン酸等の脂肪酸系ワックスで表面処理された艶消しシリカを用いる。艶調整樹脂層は均一厚さでも良いが、 模様状に部分的に形成すれば表面凹凸意匠も表現できる。艶調整樹脂層の形成に

[続葉有]

# b 03/101734 A1



- (74) 代理人: 山下昭彦, 外(YAMASHITA, Akihiko et al.); 添付公開書類: 〒104-0031 東京都 中央区京橋一丁目 16番10号 — オークビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, GB).

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受 領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

#### 明細書

# 化粧材及び化粧シート

#### 5 [技術分野]

本発明は、目痩せが目立ち難く、耐スクラッチ性及び耐汚染性に優れ、且つ立体感のある意匠感も表現可能で、表面の艶も落とせる化粧シートとその製造方法、及び電離放射線硬化性樹脂層によって対磨耗性等の表面強度を有すると共に、艶消しシリカによって表面の艶を落とした化粧材に関する。

10

15

20

25

#### [背景技術]

紙や樹脂シート等を用いた化粧シート、或いは該化粧シートを被着基材に貼着した板状形状等の化粧材が、建築物内装材、建具等の各種用途で使用されている。そして、通常、これら化粧シートや化粧材には、表面強度として耐スクラッチ性等の表面強度が要求されることが多い。この為、化粧シートの表面には、従来から、(1)例えば、2液硬化性樹脂や電離放射線硬化性樹脂等の硬化性樹脂層を、均一厚みの樹脂塗膜として塗布形成したものが用いられて来た(特開昭53-64289号公報)。このような電離放射線硬化性樹脂は、2液硬化型ウレタン樹脂等に比べて、瞬時硬化が可能で生産性に優れる、溶剤乾燥が不要で厚盛りができる、更にその結果、模様状の盛り上げ印刷もできる、等の種々の利点を有する。

或いはまた、表面凹凸意匠、耐摩耗性向上等の目的で、表面の硬化性樹脂層を凹凸模様とした形成した化粧シートも提案されている。 (2) 例えば、図4の断面図で示す化粧シート20の如く、基材21上に柄印刷層22を設けた上に、ウレタン系樹脂インキの塗膜層23を全面に設け、更にこの上にウレタン系樹脂インキの盛上げ印刷による凹凸模様24を設けた構成である(特開平8-100397号公報)。 (3) 或いは、図5の断面図で示す化粧シート20の如く、基材21上に柄印刷層22を設け、この上に硬化性樹脂の塗膜層23を全面に設けてから、硬化性樹脂インキの盛上げ印刷による凹凸模様24を設けた上に、更にその凹凸模様24上の全面に硬化性樹脂のオーバーコート層25を設けた構成(特

開平8-244193号公報)等である。

ところで、表面の硬化性樹脂層等の樹脂層の形成は、ドクターブレードとグラビア版を用いれば(グラビア塗工、グラビア印刷)、セル容積を制御することで 樹脂層に厚さ変化を付けたり、パターン状に形成したりして、豊かな意匠表現も 可能となる。

2

ただ、グラビア塗工或いはグラビア印刷に於いては、長時間、運転しているとドクター筋が発生してくる。ドクター筋は、ドクターブレードがその幅方向に均一に摩耗してくれれば良いのだが、そうでは無く、先端が局所的に削り取られ、先端を横切る様な溝状傷(ドクターダメージ)が発生し、この部分でインキ掻き 取りが不十分となる為に発生する。この様なドクター筋は、ドクターブレードの交換を早目に行えば回避でき、また、ドクターブレードとして、旧来の鋼製ドクターブレードに代えてセラミックで表面を被覆した鋼製ドクター(以下、単に「セラミックドクター」と呼称する)を使用することで改善する。

また、ドクター筋は、インキ乃至は塗液の組成面でも、その改善が試みられている。例えば、ロゼット状結晶をもつ無機顔料(特殊軽質炭酸カルシウム)を含有させたり(特開平5-51549号公報)、水性インキにてN-ベンゾイルアミノアルカン酸アミン塩を含有させたり(特開平6-220385号公報)、ポリカーボネート系樹脂等の球状の充填剤を含有させたり(特開平11-277685号公報(段落0013))、した組成物が提案されている。

艶消しシリカが最も一般的である。
しかしながら、表面に全面均一な厚みの硬化性樹脂層を塗布形成した前記(1)の様な化粧シートでは、硬化性樹脂層によって耐スクラッチ性は向上するが、所

謂「目痩せ」という不具合が起き易かった。目痩せは、特に、化粧シートが、化

10

15

20

25

粧紙、塗工紙等の形態で基材シートが紙等で薄い場合に、ラワン合板、パーチクルボード等の木質基板等の被着基材に、該化粧シートを貼着して化粧材とした場合に、被着基材表面の導管等の凹凸が化粧シート表面にまで浮き出て目立ってしまう現象である。

3

上記目痩せの点では、上記(2)及び(3)の様に、盛上げ印刷による凹凸模様を設けた化粧シートでは、該凹凸模様によって、立体意匠感の表現もさることながら、目痩せを視覚的に目立ち難くできる上、耐スクラッチ性も得られることが判明した。しかし、(2)の化粧シートは凹凸模様24の下側に凹凸模様と同様の硬化性樹脂による塗膜層23を設け、(3)の化粧シートは凹凸模様24の上側に凹凸模様と同様の硬化性樹脂によるオーバーコート層25を設けるものであり、凹凸模様の盛上げ印刷工程の他に塗膜層やオーバーコート層の塗工工程が追加的に必要となり、工程的、材料費的にコスト高となるのは避けられなかった。

上記コストの点では、塗膜層やオーバーコート層を省略して、基材シート21 /柄印刷層22/凹凸模様24とする構成も考えられる。しかし、この様な構成 では、耐スクラッチ性の他に、更に耐汚染性も要求される用途に対しては、十分 な性能が得られなかった。それは、凹凸模様24の凸部aは、凹凸模様を硬化性 樹脂で形成することで耐汚染性が得られたとしても、盛り上げ印刷の凹凸模様の 凹部bでは、柄印刷層22や基材シート21等の凹凸模様の下層が露出すること になる為に、下層の耐汚染性の悪さによって化粧シート全体としての耐汚染性が 低下するからである(図4参照)。

一方、表面の艶調整の為に、艶消しシリカを添加すると、ドクター筋が発生し易くなるという問題があったが、表面の硬化性樹脂層を特に電離放射線硬化性樹脂で、それも無溶剤で形成する場合には、より顕著であった。しかも、電離放射線硬化性樹脂の場合、それ単体では表面が高艶になり易くて、そのままでは艶を下げるのが難しく、高艶が嫌われる用途では艶消し剤を添加せざるを得ず、ドクター筋を改善し生産し易くする事は不可避の問題であった。

なお、艶消し剤添加が、樹脂が電離放射線硬化性樹脂の場合にドクター筋発生 に結びつき易い理由は、2液硬化型ウレタン樹脂等を溶剤希釈して用いる場合に は、溶剤乾燥に伴う塗膜体積収縮で艶消し剤が表面に浮き出すリフトアップ効果

6.

が艶消しに寄与するが、無溶剤の場合はリフトアップ効果が無い為に、その分、 艶消し剤の添加量や粒径を大き目にする必要があるからである。また、無溶剤の 場合は、塗布後のレベリング効果が少ない為に、ドクター筋がそのまま残り易い というのも原因である。なお、ドクター筋はセラミックドクターの使用で改善は するが、艶消しシリカ添加による差が無くなるものではない。

# [発明の開示]

20

25

すなわち、本発明の課題は、特に化粧紙等の化粧シート、或いはそれを貼着した化粧板に於いて、目痩せが目立ち難く、耐スクラッチ性と共に耐汚染性にも優 れ、且つ立体感のある意匠感も表現可能な構成を、なるべく低コストで実現できる様にすることである。

また、本発明の課題は、上記の如き化粧シートにおいて、表面の艶調整の為に、 艶消しシリカの添加によって表面艶を落とした場合でも、ドクター筋発生を改善 する事である。

15 さらに、本発明の課題は、耐摩耗性等の表面強度と共に、艶消しシリカによって表面艶を落とした、電離放射線硬化性樹脂による艶調整樹脂層を設けた化粧材にて、ドクター筋を改善する事である。

そこで、上記課題を解決すべく、本発明の化粧材は、基材上に、艶消しシリカを含有する電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物からなる艶調整樹脂層を設けた化粧材において、艶消しシリカが脂肪酸系ワックスで表面処理されたシリカである構成とした。

この様な構成とすることにより、艶調整樹脂層が艶消し剤として艶消しシリカを含有していても、脂肪酸系ワックスで表面処理されている為に、艶調整樹脂層を (ドクターブレードとグラビア版を用いたグラビア塗工乃至はグラビア印刷により) 形成する時の、ドクター筋を改善できる。

また、上記課題を解決すべく、本発明の化粧材は、基材上に、艶消しシリカを 含有する電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物からなる艶調整樹脂層を設けた化粧 材において、艶調整樹脂層が、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムのいずれ か又は両方を含有する構成とした。

10

15

20

25

この様な構成とすることにより、艶調整樹脂層が艶消し剤として艶消しシリカを含有していても、艶調整樹脂層を (ドクターブレードとグラビア版を用いたグラビア塗工乃至はグラビア印刷により)形成する時の、ドクター筋を改善できる。

5

また、本発明の化粧材は、上記構成に於いて更に、艶調整樹脂層が模様状に部 分的に形成され、該艶調整樹脂層による表面凹凸意匠を有する構成とした。

この様な構成とすれば、表面凹凸意匠によってより高意匠な意匠表現ができる。 なお、該表面凹凸意匠を有する艶調整樹脂層は、グラビア印刷による盛り上げ印 刷で形成でき、グラビア印刷では、スクリーン印刷に比べて厚さ変化も付けられ る為に、この点でもより高意匠な意匠表現ができる化粧材となる。そして、この 様なグラビア印刷ならではの意匠表現に於いて、ドクター筋を改善できる。

また、本発明の化粧材の製造方法は、上記いずれかの構成の化粧材の製造方法 として、艶調整樹脂層を形成するに際して、電離放射線硬化性樹脂組成物を無溶 剤で、ドクターブレードとグラビア版とを用いて形成する様にした。

この様な構成の製造方法とすることで、化粧材の艶調整樹脂層が艶消し剤として艶消しシリカを含有していても、艶調整樹脂層を、ドクターブレードとグラビア版を用いたグラビア塗工乃至はグラビア印刷により形成する時の、ドクター筋を改善できる。

また、上記課題を解決すべく、本発明の化粧シートは、基材シート上に凸模様が形成されている化粧シートにおいて、該凸模様は、架橋硬化性樹脂のインキで形成され、且つ該インキによる印刷部分から非印刷部分に該印刷部分のインキを該印刷部分の凸なる形状を残して流展させて前記非印刷部分を被覆して成る構成とした。

この様な構成として、化粧シート表面に設ける硬化性樹脂層を、全面均一な厚さでは無く、架橋硬化性樹脂のインキによる凸模様として設ける事により、化粧シート表面と接触する他の物体から及ぼされる該表面に加わる応力が該凸模様で分散し、表面に傷が付き難くできる。また、これに加えて、たとえ傷が付いたとしても、該傷が凸模様によって、視覚的に目立ち難くなる。従って、通常の架橋硬化性樹脂を用いても、従来の如く全面平滑、均一厚みの樹脂塗膜を形成した化粧シートに比べて、耐スクラッチ性に優れた化粧シートにできる。

10

15

しかも、凸模様は、耐汚染性に良い架橋硬化性樹脂で形成してあり、更にその 凸部と凸部との間の凹部にも、凸部から架橋硬化性樹脂のインキを流展させて凸 模様の下層を被覆する様に形成してあるので、耐汚染性が不十分な下層が露出す る事による化粧シート表面全体としての耐汚染性の低下は起きず、耐汚染性も良 好となる。この為、凸模様の下層が熱可塑性樹脂等の耐汚染性に乏しい樹脂を用 いた装飾層や、耐汚染性に乏しい基材シート等であっても、耐汚染性が得られる。 しかも、凹部で下層が露出しない様にする為に、追加的に、凸模様の下に全面の 塗膜層や、凸模様の上に全面のオーバーコート層を設ける必要が無く、また凹部 も被覆した本凸模様は一回の印刷工程で、その凸部と凹部が連続した単層の層と して形成することができる。従って、凸模様の下側の塗膜層や上側のオーバーコ ート層の為の追加工程、追加材料が不要となるので、工程的、材料費的に低コス トで耐汚染性を実現できる。

また、化粧シートを被着基材に貼着時に、該化粧シートを介して表面に浮き出した凹凸による目痩せが起きたとしても、化粧シート表面の凸模様によって、視覚的に目痩せを目立ち難くできる。

また、表面の凸模様によって、立体的な意匠感の表現もできる。

また、本発明の化粧シートは、上記構成において、架橋硬化性樹脂が艶調整用の艶消しシリカと、該艶消しシリカよりも平均粒径が小さい微粒子シリカとを含有する構成とした。

20 この様な構成とすることで、インキのチクソトロピック性を適度に調整し、凸 模様の流展を適正に且つ確実に得ることが出来る。

また、本発明の化粧シートは、上記いずれかの構成において、架橋硬化性樹脂 が電離放射線硬化性樹脂である構成とした。

この様な構成とすることで、耐スクラッチ性及び耐汚染性をより確実に向上で 25 きる。

また、本発明の化粧シートは、上記構成において、電離放射線硬化性樹脂が水酸化アルミニウムを含有する構成とした。

この様な構成とすることで、耐スクラッチ性をより向上できる。

また、本発明の化粧シートは、上記構成において、電離放射線硬化性樹脂が艶

20

25

調整用に艶消しシリカを含有し、更に充填剤として水酸化マグネシウム、又は炭酸マグネシウムのいずれかを含有する構成とした。

この様な構成とすることで、凸模様を構成する電離放射線硬化性樹脂が艶消し 剤として艶消しシリカを含有していても、艶調整の為に艶を落とした凸模様を(ド クターブレードとグラビア版を用いたグラビア印刷により)形成する時の、ドク ター筋を改善できる。

また、本発明の化粧シートは、上記電離放射線硬化性樹脂を用いるいずれかの 構成において、電離放射線硬化性樹脂が艶調整用に艶消しシリカを含有し、該艶 消しシリカが脂肪酸系ワックスで表面処理されたシリカである構成とした。

10 この様な構成とすることで、凸模様を構成する電離放射線硬化性樹脂が艶消し 剤として艶消しシリカを含有していても、脂肪酸系ワックスで表面処理されてい る為に、艶調整の為に艶を落とした凸模様を(ドクターブレードとグラビア版を 用いたグラビア印刷により)形成する時の、ドクター筋を改善できる。

また、本発明の化粧シートの製造方法は、上記化粧シートのうち、艶消しシリカを含有する電離放射線硬化性樹脂からなる凸模様が形成されている化粧シートに関する製造方法であって、凸模様を形成するに際して、電離放射線硬化性樹脂のインキを無溶剤で、ドクターブレードとグラビア版とを用いて形成する様にした。

この様な構成の製造方法とすることで、艶調整の為に化粧シートの凸模様が艶 消し剤として艶消しシリカを含有していても、凸模様を、ドクターブレードとグ ラビア版を用いたグラビア印刷により形成する時の、ドクター筋を改善できる。

また、本発明の化粧板は、被着基材上に、前記いずれかの構成の化粧シートを、 その基材シートが被着基材と対向する向きで積層して成る構成とした。

この様な構成とすることで、それぞれで用いる各化粧シートによる前述効果が、 各々の化粧板において得られる。すなわち、耐スクラッチ性に優れる上、耐汚染 性にも優れる。しかも、工程的、材料費的に低コストで耐汚染性を実現できる。 また、視覚的に目痩せも目立ち難くい上、立体的な意匠感の表現もできる。更に、 化粧シート部分の凸模様の架橋硬化性樹脂を電離放射線硬化性樹脂としておけば、 より確実に耐スクラッチ性及び耐汚染性を向上できる。また、艶調整の為に艶を

PCT/JP03/06739

落とした凸模様を(ドクターブレードとグラビア版を用いたグラビア印刷により) 形成する時の、ドクター筋を改善できる。

8

#### [図面の簡単な説明]

5 図1は、本発明本発明による化粧材の一形態を例示する断面図である。

図2は、艶調整樹脂層を盛り上げ印刷時のグラビア版の版模様の拡大平面図である。

図3は、本発明による化粧シートと化粧材の一形態の例示と、凸模様を概念的に説明する断面図である。

10 図4は、従来の化粧シートの一例を示す断面図である。

図5は、従来の化粧シートの他の例を示す断面図である。

# [発明を実施するための最良の形態]

本発明は、化粧材およびその製造方法、化粧シートおよびその製造方法に関す 15 るものである。以下、それぞれについて説明する。

#### 1. 化粧材

# 〔概要〕

図1は本発明による化粧材10を、その一形態で例示する断面図である。同図の如く、本発明の化粧材10は、少なくとも、基材1と、その上に形成された、

- 20 艶消しシリカを含有する電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物からなる艶調整樹脂層 2 とを有するものであり、該艶調整樹脂層 2 が含有する艶消しシリカに、脂肪酸系ワックスで表面処理された艶消しシリカを用いた構成の第1実施態様と、該艶調整樹脂層 2 が艶消しシリカ以外に更に、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムのいずれか一方、或いはこれら両方を含有した第2実施態様とがある。
- 25 なお、化粧材10は、通常は同図の如く、基材1に艶調整樹脂層2を形成する前に、該基材1の艶調整樹脂層2側には、絵柄等の意匠表現の為に装飾層3を印刷等により形成しておく。なお、もちろんだが、用途、意匠表現等によって、この装飾層3は省略できるが、設ける方がより高意匠となる点で好ましい。なお、基材1は、シート状、板状等、各種形態が可能であり、シート状の場合には、化



粧材は化粧シート、化粧紙等と呼ばれ、板状の場合は化粧板等と呼ばれる。 以下、各実施態様ごとに説明する。

## (1) 第1 実施態様

まず、本発明の化粧材の第1実施態様について説明する。本発明の化粧材の第 1実施態様は、例えば図1に示すように、少なくとも、基材1と、その上に形成 された、艶消しシリカを含有する電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物からなる艶 調整樹脂層2とを有し、且つ該艶調整樹脂層2が含有する艶消しシリカに、脂肪 酸系ワックスで表面処理された艶消しシリカを用いた構成の化粧材である。

以下、本実施熊様の化粧材の各構成について説明する。

#### 10 〔艶調整樹脂層〕

5

15

20

25

先ず、艶調整樹脂層 2 は、化粧材表面に耐摩耗性等の表面物性を与えると共に、 化粧材の表面艶を調整して低艶や艶消し等とする為の層である。本実施態様では、 この艶調整樹脂層 2 を、少なくとも、電離放射線硬化性樹脂と、脂肪酸系ワック スで表面処理された艶消しシリカとを含有する電離放射線硬化性樹脂組成物の、 架橋硬化物として形成する。艶消しシリカとして脂肪酸系ワックスによる表面処 理シリカを用いることで、艶消しシリカを含有しているにも拘わらず、ドクター 筋の発生が改善される。なお、脂肪酸系ワックスとしては、例えば、ラウリン酸、 ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等が用いられる。

なお、艶消しシリカの粒径は小さいほどドクター筋は少なくなるが、艶消し効果も低下する。一方、艶消し効果は、同じ粒径でも艶調整樹脂層の厚さが薄いほど増す。従って、艶消しシリカの粒径は、必要な艶調整樹脂層の厚さ、要求される艶消し度合い等を勘案して、適宜選択すると良い。

例えば、艶調整樹脂層の厚さとして、(均一厚さの場合では耐摩耗性等の優れた表面強度が得られ、また、模様状に形成する場合には盛り上げ印刷で豊かな表面凹凸意匠が得られる)  $10\sim15\,\mu$  mの場合では、艶消し効果を得るには、艶消しシリカの粒径は平均粒径で  $8\,\mu$  m以上のものを選択すると良い。一方、平均粒径の最大は、ドクター筋発生、艶消し効果等を勘案すると、 $15\,\mu$  m程度である。従って、艶消しシリカの粒径としては、通常、平均粒径で $8\sim15\,\mu$  m程度が好ましい。この範囲未満では、十分な艶消し効果が得られず、この範囲超過で

15

25

は(脂肪酸系ワックスで表面処理した艶消しシリカを用いたとしても)ドクター 筋が発生し易くなる。

また、艶消しシリカの添加量も小さいほどドクター筋は発生し難くなるが、艶消し効果も低下する。この為、添加量は、通常、樹脂分100質量部に対して、5~20質量部、より好ましくは10~20質量部程度とするのが良い。この範囲未満では、十分な艶消し効果が得られず、この範囲超過では(水酸化マグネシウム等を含有させたとしても)「ドクター筋が発生し易くなる。

そして、本実施態様によれば、上記の如き構成の艶調整樹脂層を、ドクターブレードとグラビア版とを用いてグラビア塗工乃至はグラビア印刷方式により形成する場合に、艶調整樹脂層の材料として、電離放射線硬化性樹脂組成物を無溶剤で使用しても、その改善効果が得られる。この為、艶調整樹脂層は、容易に厚く形成できるので、全面に形成する場合では塗装感等が得やすく、また、部分的に形成する場合では、部分的に模様状に形成した艶調整樹脂層の有無による表面凹凸意匠を表現できる。後者の場合、それは盛り上げ印刷となるが、スクリーン印刷を利用した盛り上げ印刷では、形成部分の厚さは均一となってしまうが、グラビア版の場合では形成部分の厚さも、版のセル容積変化で、変化させることができ、より高意匠な表面凹凸意匠が可能となる。なお、全面塗工のグラビア塗工(印刷)の場合でも、セル容積変化で艶調整樹脂層の厚さを変化させても良く、この場合、艶調整樹脂層を着色する等すれば画像の階調表現もできる。

20 なお、電離放射線硬化性樹脂組成物に用いる電離放射線硬化性樹脂としては、 従来公知のものを用途に応じて適宜使用すれば良い。

電離放射線硬化性樹脂としては、具体的には、分子中にラジカル重合性不飽和結合又はカチオン重合性官能基を有する、プレポリマー(所謂オリゴマーも包含する)及び/又はモノマーを適宜混合した電離放射線により硬化可能な組成物が好ましくは用いられる。なお、ここで電離放射線とは、分子を架橋硬化反応させ得るエネルギーを有する電磁波又は荷電粒子を意味し、通常、紫外線(UV)又は電子線(EB)が用いられる。

上記プレポリマー又はモノマーは、具体的には、分子中に(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等のラジカル重合性不飽和基、エポキシ基

10

等のカチオン重合性官能基等を有する化合物からなる。これらプレポリマー、モノマーは、単体で用いるか、或いは複数種混合して用いる。なお、ここで、例えば、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基の意味である。また、電離放射線硬化性樹脂としては、ポリエンとポリチオールとの組み合わせによるポリエン/チオール系のプレポリマーも好ましくは用いられる。

11

分子中にラジカル重合性不飽和基を有するプレポリマーの例としては、ポリエステル (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、メラミン (メタ) アクリレート、トリアジン (メタ) アクリレート、シリコーン (メタ) アクリレート等が使用できる。分子量としては、通常 250~100,000程度のものが用いられる。

分子中にラジカル重合性不飽和基を有するモノマーの例としては、単官能モノマーでは、例えば、メチル(メタ)アクリレート、2ーエチルへキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等がある。また、多官能モノマーでは、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイドトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールへキンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールへキンク「メタ)アクリレート等がある。

分子中にカチオン重合性官能基を有するプレポリマーの例としては、ビスフェ ノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ化合物等のエポキシ系樹脂、脂肪 酸系ビニルエーテル、芳香族系ビニルエーテル等のビニルエーテル系樹脂のプレ ポリマーがある。

25 チオールとしては、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート等のポリチオールがある。また、ポリエンとしては、ジオールとジイソシアネートによるポリウレタンの両端にアリルアルコールを付加したもの等がある。

なお、紫外線又は可視光線にて架橋硬化させる場合には、電離放射線硬化性樹

脂に光重合開始剤を添加する。ラジカル重合性不飽和基を有する樹脂系の場合は、 光重合開始剤として、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、 ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル類を単独又は混合して用いることができ る。また、カチオン重合性官能基を有する樹脂系の場合は、光重合開始剤として、 芳香族ジアゾニウム塩、芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、メタロ セン化合物、ベンゾインスルホン酸エステル等を単独又は混合物として用いるこ とができる。

なお、これらの光重合開始剤の添加量としては、電離放射線硬化性樹脂100 質量部に対して、0.1~10質量部程度である。

10 なお、電離放射線の線源としては、紫外線源としては、超高圧水銀燈、高圧水 銀燈、低圧水銀燈、カーボンアーク燈、ブラックライト型螢光燈、メタルハライ ドランプ等の光源が使用される。紫外線の波長としては通常190~380nm の波長域が主として用いられる。

また、電子線源としては、コッククロフトワルトン型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、或いは、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器を用い、 $100\sim1000$  keV、好ましくは、 $100\sim300$  keVのエネルギーをもつ電子を照射するものが使用される。電子線の照射線量は、通常 $20\sim150$  k G y 程度である。

本実施態様の艶調整樹脂層は、上記の様な電離放射線硬化性樹脂と、少なくと 20 も、脂肪酸系ワックスで表面処理した艶消しシリカと、を含有する電離放射線硬 化性樹脂組成物を用いて形成するが、該電離放射線硬化性樹脂組成物中には、物 性調整等の為に更に必要に応じ適宜、熱可塑性樹脂、その他公知の各種添加剤、 例えば、充填剤、分散安定剤、沈降防止剤、着色剤、滑剤、帯電防止剤等を添加 しても良い。例えば、熱可塑性樹脂としは、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、

25 酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、セルロース系樹脂等の熱可塑性樹脂が挙げられ、 充填剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、タルク、カオリン、炭酸カルシ ウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。

なお、艶調整樹脂層は、その下に装飾層がある場合は、通常それが透視可能な 様に透明(含む半透明、着色透明)とするが、不透明層(着色又無着色)とする 場合もある。

5

10

15

また、電離放射線硬化性樹脂組成物としては、無溶剤で使用するのが、溶剤乾燥や溶剤後処理等が不要で、残留溶剤の問題も無い点等で、好ましいが、物性調整の為に、溶剤を添加しても良い。但し、上記の観点からはなるべく少なく、例えば樹脂分100質量部に対して20質量部以下とするのが好ましい。また、この様な溶剤分の少ない溶剤含有量範囲にて、本実施態様のドクター筋改善効果はより効果的に享受できる。

艶調整樹脂層は、上記の如き電離放射線硬化性樹脂組成物(すなわち、少なくとも、電離放射線硬化性樹脂と、脂肪酸系ワックスで表面処理された艶消しシリカとを含有する電離放射線硬化性樹脂組成物)を、好適には無溶剤の組成物で、ドクターブレードとグラビア版とを用いて形成するが、部分的に形成する場合や全面だか厚さ変化を付ける場合はグラビア印刷となり、全面厚さ均一に形成する場合はグラビア塗工となる。

なお、艶調整樹脂層の厚さは、表面強度、意匠(塗装感、透明感、表面凹凸意匠感)等の要求物性に応じて適宜厚さとすれば良く特に制限は無いが、例えば $1\sim50\mu$ m程度、一般的には $2\sim30\mu$ m程度である。但し、電離放射線硬化性樹脂を用いた艶調整樹脂層の場合は、厚さを厚くし易い利点があり、この点では、厚さは $10\mu$ m以上である。また、この様な厚さが厚い領域にて、本実施態様のドクター筋改善効果はより効果的に享受できる。

# 20 〔基材〕

次に、基材1としては、例えば、紙、樹脂シート等のシートの他、板、立体物等と、基材の形状、材質、その他特性等は特に制限は無く、化粧材の基材として 従来公知の各種基材を用途に応じて使用することができる。

基材の材質は、例えば、紙系、木質系、金属系、無機非金属系(セラミック系、 25 非セラミックス窯業系等)、樹脂系等である。また、インキ浸透性のあるもの(紙、 不織布等)、インキ浸透性の無いもの(樹脂シート等)、いずれでも良い。中で も紙や樹脂シート(フィルム)は代表的であり、これらを基材として用いれば、 本実施態様の化粧材は化粧シートとなり得る。

また、紙系以外の繊維質の基材としては、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、

ナイロン、ビニロン、硝子等の繊維からなる不織布等も用いられる。不織布は前 記紙系の場合と同様に、アクリル樹脂、スチレンブタジエンゴム、メラミン樹脂、 ウレタン樹脂等の樹脂を添加(抄造後樹脂含浸、又は抄造時に内填)させたもの でも良い。

14

樹脂系の基材としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のポリオレフィン系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、エチレンービニルアルコール共重合体等のビニル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン、アクリロニトリルーブタジエンースチレン共重合体(ABS樹脂)、三酢酸セルロース、セロハン、ポリカーボネート等の樹脂等の樹脂材料がある。これら樹脂は、シート、板、立体物として使用される。

また、樹脂系の基材としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の熱硬化性樹脂からなる熱硬化性樹脂板、フェノール樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、

15 ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ジアリルフタレート樹脂等の樹脂 を、硝子繊維不織布、布帛、紙、その他各種繊維質基材に含浸硬化させて複合化 した所謂 FRP (繊維強化プラスチック) 板、等の樹脂板も有る。

また、木質系の基材としては、例えば、杉、檜、樫、ラワン、チーク等からなる単板、合板、パーティクルボード、繊維板、集成材等の木質材料がある。木質系の基材では、シート、板、立体物として使用される。

また、金属系の基材としては、例えば、鉄、アルミニウム、ステンレス鋼、銅等の金属材料がある。金属系の基材は、シート(箔)、板、立体物として使用される。

また、無機非金属系の基材としては、例えば、押し出しセメント、スラグセメ 25 ント、ALC (軽量気泡コンクリート)、GRC (硝子繊維強化コンクリート)、 パルプセメント、木片セメント、石綿セメント、ケイ酸カルシウム、石膏、石膏 スラグ等の非セラミックス窯業系材料、土器、陶器、磁器、セッ器、硝子、琺瑯 等のセラミックス系材料等がある。無機非金属系の基材は、主として板や立体物 として使用される。

また、基材としては、例えば、上記各種材料の2種以上を接着剤、熱融着等の公知の手段により積層して複合化した基材等も挙げられる。例えば、樹脂含浸紙やFRP等はその一例でもある。

また、一旦、シート状の基材を用いて化粧シートとして化粧材を作製し、この 化粧シートを、別の基材(シート、板、立体物)に接着剤等を適宜用いて貼着し て積層したものも本実施態様の化粧材であり、該化粧材の基材は2種以上の材料 が積層された構成の一例である。

また、基材のその他特性とは、例えばインキ浸透性の有無等である。例えば、インキ浸透性の無い基材は、塩化ビニル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリオレフィン系樹脂等による樹脂シート等であり、インキ浸透性の有る基材は、例えば印刷用純白紙、紙間強化紙、硬化性樹脂を含浸させた含浸紙等の紙類、織布、不織布等のその他の繊維質基材である。

また、インキ浸透性を有する基材の場合、その浸透性が支障を来す際は、基材上に、予め公知の目止め樹脂層(シーラー層)を形成しておくのが好ましい。目止め樹脂層には、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等が使用される。また、後述する装飾層のうち全面ベタの層を目止め機能を兼用させることもできる。

なお、基材の厚さは、形状、材質、用途等にもよるが、例えば紙系の様な繊維質基材を使用する場合は、一般に坪量  $5.0 \sim 1.5.0$  g / m²程度、厚さでは  $5.0 \sim 3.0.0$   $\mu$  m程度である。

# 20 〔装飾層〕

10

15

装飾層3を設ければ、該層で絵柄を表現する等して、より高意匠な化粧材にできる。但し、この場合、装飾層を設ける位置は艶調整樹脂層の下側、より好ましくは艶調整樹脂層と基材との間とするのが、装飾層に対する耐摩耗性等の耐久性の点で好ましい。

25 装飾層 3 は、インキ(又は塗料)を用いて、グラビア印刷、シルクスクリーン 印刷、オフセット印刷、グラビアオフセット印刷、インキジェットプリント等の 従来公知の印刷法、塗工法等で絵柄を表現した層等として形成する。絵柄として は、木目模様、石目模様、砂目模様、梨地模様、布目模様、タイル調模様、煉瓦 調模様、皮絞模様、文字、幾何学模様、全面ベタ、或いはこれら二種以上の組合

せ等を用いる。なお、全面ベタの場合は、ロールコート、グラビアコート等の公 知の塗工法で形成しても良い。

15 また、全面ベタの場合は、着色剤として、チタン白、カーボンブラック(墨)、 金属箔粉顔料等の高隠蔽性のものを添加することにより、被着体等の色調を隠蔽 する隠蔽層としての機能を、装飾層に持たせるられる。

#### 〔その他の層〕

また、必要に応じ更に適宜、上記した艶調整樹脂層、基材、装飾層、以外の層 20 を設けても良い。例えば、基材が紙等で浸透性の場合に基材への浸透を抑制する シーラー層、層間の密着性強化を図るプライマー層等である。シーラー層、プライマー層等は、化粧材に於ける従来公知の材料及び方法によって形成すれば良い。 例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂を用いたインキ或いは塗料で、グラビア印刷等の印刷法、ロールコート等の塗工法で形成する。

# 25 [用途]

なお、本実施態様による化粧材の用途は、特に制限は無く、例えば、箪笥、キャビネット、机、食卓等の家具、床、壁、天井等の建築物内装材、扉、扉枠、窓枠等の建具、回縁、幅木等の造作部材等に用いる。

# (2) 第2実施態様

次に、本発明の化粧材の第2実施態様について説明する。本発明の化粧材の第2実施態様は、例えば図1に示すように、少なくとも、基材1と、その上に形成された、艶消しシリカを含有する電離放射線硬化性樹脂の架橋硬化物からなる艶調整樹脂層2とを有し、且つ該艶調整樹脂層2が艶消しシリカ以外に更に、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムのいずれか一方、或いはこれら両方を含有した化粧材である。

以下、本実施態様の化粧材の各構成について説明する。

#### 〔艷調整樹脂層〕

20

25

艶消しシリカとしては、従来公知の艶消し用途のシリカを用途に応じて適宜使用すれば良い。艶消しシリカの粒径は小さいほどドクター筋は少なくなるが、艶消し効果も低下する。一方、艶消し効果は、同じ粒径でも艶調整樹脂層の厚さが薄いほど増す。従って、艶消しシリカの粒径は、必要な艶調整樹脂層の厚さ、要求される艶消し度合い等を勘案して、適宜選択すると良い。

例えば、艶調整樹脂層の厚さとして、(均一厚さの場合では耐摩耗性等の優れた表面強度が得られ、また、模様状に形成する場合には盛り上げ印刷で豊かな表面凹凸意匠が得られる)  $10\sim15~\mu$  mの場合では、艶消し効果を得るには、艶消しシリカの粒径は平均粒径で $8~\mu$  m以上のものを選択すると良い。一方、平均粒径の最大は、ドクター筋発生、艶消し効果等を勘案すると、 $15~\mu$  m程度である。従って、艶消しシリカの粒径としては、通常、平均粒径で $8\sim15~\mu$  m程度が好ましい。この範囲未満では、十分な艶消し効果が得られず、この範囲超過では(水酸化マグネシウムや炭酸マグネシウムを含有させたとしても)ドクター筋

20

が発生し易くなる。

また、艶消しシリカの添加量も小さいほどドクター筋は発生し難くなるが、艶消し効果も低下する。この為、添加量は、通常、樹脂分100質量部に対して、5~20質量部、より好ましくは10~20質量部程度とするのが良い。この範囲未満では、十分な艶消し効果が得られず、この範囲超過では(水酸化マグネシウム等を含有させたとしても)ドクター筋が発生し易くなる。

充填剤として含有させる、水酸化マグネシウムと炭酸マグネシウム(以下、これらを総称してマグネシウム化合物とも呼ぶ)は、屈折率が樹脂に近くて艶調整樹脂層の透明性を確保できる上、硬さがドクターブレードに対して軟らかい(モース硬度4乃至3以下)各種充填剤のなかでも、ドクター筋改善効果が得られた。例えば、モース硬度1と、より軟らかいタルクではドクター筋改善効果が得られず、モース硬度3と同程度の硬さの水酸化アルミニウムでもドクター筋改善効果が得らない。

なお、これらマグシネウム化合物で試験した粒子形状は不定形状で前述 [特開 15 平11-277685号] の如く球形では無かったが、ドクター筋改善効果が得 られた。

なお、水酸化マグネシウムに比べて炭酸マグネシウムの方は、耐汚染性として 着色汚染(耐着色汚染性)に弱くて色が染み着き易くなるので、この様な場合に は水酸化マグネシウムが好ましい。また、水酸化マグネシウムと炭酸マグネシウ ムは、それぞれ単独使用の他、併用しても良い。なお、本実施態様にて充填剤と して含有させる炭酸マグネシウムは、いわゆる炭酸マグネシウムであり正確には 塩基性炭酸マグネシウムのことである。

上記マグネシウム化合物の添加量は、樹脂分100質量部に対して、1~15 質量部、より好ましくは1~10質量部が好ましい。この範囲未満では、改善効 25 果が十分に得られず、この範囲超過では、ドクター筋改善効果が減少してしまう。 なお、これらマグネシウム化合物自体の艶消し効果は(艶消しシリカに比較して) 小さいが、艶消しシリカ無しで、これらマグネシウム化合物のみで艶消し効果を 得る為に高含有量にすると、例えば水酸化マグネシウム 40質量部含有とすると、艶消しシリカ単体の場合よりもドクター筋が酷くなり逆効果となってしまう。



なお、上記マグネシウム化合物の粒径は、平均粒径で最大でも10μm以下と するのが、ドクター筋改善の点で好ましい。

19

以上の如く、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムを艶消しシリカと併用する事で、艶調整樹脂層をドクターブレードとグラビア版とを用いて、グラビア塗工乃至はグラビア印刷方式により形成する場合にて、艶消しシリカ使用で発生し易くなるドクター筋が改善される。なお、ドクターブレードとしては、鋼製の旧来のドクタープレードでも効果は得られるが、耐久性及びドクター筋が発生し難い点で、セラミックドクターが好ましい。

しかも、本実施態様によれば、艶調整樹脂層をドクターブレードとグラビア版とを用いてグラビア塗工乃至はグラビア印刷方式により形成する場合に、艶調整樹脂層の材料として、電離放射線硬化性樹脂組成物を無溶剤で使用しても、その改善効果が得られる。この為、艶調整樹脂層は、容易に厚く形成できるので、全面に形成する場合では塗装感等が得やすく、また、部分的に形成する場合では、部分的に模様状に形成した艶調整樹脂層の有無による表面凹凸意匠を表現できる。後者の場合、それは盛り上げ印刷となるが、スクリーン印刷を利用した盛り上げ印刷では、形成部分の厚さは均一となってしまうが、グラビア版の場合では形成部分の厚さも、版のセル容積変化で、変化させることができ、より高意匠な表面凹凸意匠が可能となる。なお、全面塗工のグラビア塗工(印刷)の場合でも、セル容積変化で艶調整樹脂層の厚さを変化させても良く、この場合、艶調整樹脂層を着色する等すれば画像の階調表現もできる。

なお、電離放射線硬化性樹脂組成物に用いる電離放射線硬化性樹脂としては、 従来公知のものを用途に応じて適宜使用すれば良く、第1実施態様で説明したも のと同様のものを用いることができ、また用いられる電離放射線の線源等も第1 実施態様と同様であるので、ここでの説明は省略する。

25 本実施態様の艶調整樹脂層は、上記の様な電離放射線硬化性樹脂と、少なくとも、艶消しシリカ、更に充填剤として水酸化マグネシウム及び/又は炭酸マグネシウムとを含有する電離放射線硬化性樹脂組成物を用いて形成するが、該電離放射線硬化性樹脂組成物中には、物性調整等の為に更に必要に応じ適宜、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、酢酸ビニル樹脂、アクリル樹脂、セルロース系樹脂等

10

15

20

25



の熱可塑性樹脂、その他公知の各種添加剤、例えば、分散安定剤、沈降防止剤、 着色剤、滑剤、帯電防止剤等を添加しても良い。

なお、艶調整樹脂層は、その下に装飾層がある場合は、通常それが透視可能な 様に透明(含む半透明、着色透明)とするが、不透明層(着色又無着色)とする 場合もある。

また、電離放射線硬化性樹脂組成物としては、無溶剤で使用するのが、溶剤乾燥や溶剤後処理等が不要で、残留溶剤の問題も無い点等で、好ましいが、物性調整の為に、溶剤を添加しても良い。但し、上記の観点からはなるべく少なく、例えば樹脂分100質量部に対して20質量部以下とするのが好ましい。また、この様な溶剤分の少ない溶剤含有量範囲にて、本実施態様のドクター筋改善効果はより効果的に享受できる。

艶調整樹脂層は、上記の如き電離放射線硬化性樹脂組成物を好適には無溶剤の 組成物で、ドクターブレードとグラビア版とを用いて形成するが、部分的に形成 する場合や全面だか厚さ変化を付ける場合はグラビア印刷となり、全面厚さ均一 に形成する場合はグラビア塗工となる。

なお、艶調整樹脂層の厚さは、表面強度、意匠(塗装感、透明感、表面凹凸意匠感)等の要求物性に応じて適宜厚さとすれば良く特に制限は無いが、例えば  $50\mu$  m程度、一般的には  $10\sim30\mu$  m程度である。但し、電離放射線硬化性樹脂を用いた艶調整樹脂層の場合は、厚さを厚くし易い利点があり、この点では、厚さは  $10\mu$  m以上である。また、この様な厚さが厚い領域にて、本実施態様のドクター筋改善効果はより効果的に享受できる。

# 〔基材〕

次に、基材1としては、例えば、紙、樹脂シート等のシートの他、板、立体物等と、基材の形状、材質、その他特性等は特に制限は無く、化粧材の基材として 従来公知の各種基材を用途に応じて使用することができ、上述した第1実施態様 と同様のものを用いることが可能であるので、ここでの説明は省略する。

#### 〔装飾層〕

装飾層3を設ければ、該層で絵柄を表現する等して、より高意匠な化粧材にできる。但し、この場合、装飾層を設ける位置は艶調整樹脂層の下側、より好まし



くは艶調整樹脂層と基材との間とするのが、装飾層に対する耐摩耗性等の耐久性 の点で好ましい。ここで、装飾層についても、上述した第1実施態様と同様であ るので、ここでの説明は省略する。

# 〔その他の層〕

5 また、必要に応じ更に適宜、上記した艶調整樹脂層、基材、装飾層、以外の層を設けても良い。例えば、基材が紙等で浸透性の場合に基材への浸透を抑制するシーラー層、層間の密着性強化を図るプライマー層等である。シーラー層、プライマー層等は、化粧材に於ける従来公知の材料及び方法によって形成すれば良い。例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等の樹脂を用いたインキ或いは塗料で、グラビア印刷等の印刷法、ロールコート等の塗工法で形成する。

# 〔用途〕

なお、本実施態様による化粧材の用途は、特に制限は無く、例えば、箪笥、キャビネット、机、食卓等の家具、床、壁、天井等の建築物内装材、扉、扉枠、窓枠等の建具、回縁、幅木等の造作部材等に用いる。

# 15 2. 化粧シート

次に、本発明の化粧シートと、その化粧シートを被着基材上に積層した化粧板 について説明する。

#### 〔概要〕

図3は本発明による化粧シートSと化粧版D、及びそれらに於ける凸模様2を 20 説明する断面図である。図3(A)は化粧シートSの一形態例示する断面図、図 3(B)は化粧版Dの一形態を例示する断面図、そして、図3(C)と1(D) は凸模様2の断面形状を、凸模様の形成前段階と形成後で概念的に示す断面図で ある。

図3(A)に例示の如く、本発明の化粧シートSは、少なくとも、基材シート 25 1上に前述した如き本発明特有の凸模様2が化粧シート表面に形成されたもので あり、通常、同図の如く、基材シート1に凸模様2を形成する前に、該基材シート1の凸模様2側には、絵柄等の意匠表現の為に柄印刷層等の装飾層3を印刷等 により形成しておく。従って、通常は、基材シート1と凸模様2との間には装飾 層3を有する。なお、もちろんだが、用途、意匠表現等によって、この装飾層3

10

25

G\*

は省略できるものである。

また、凸模様の架橋硬化性樹脂に電離放射線硬化性樹脂を使用し、それも調整用に艶消しシリカを含有させる場合には、更に充填剤として水酸化マグネシウム等を含有させたり、艶消しシリカを脂肪酸系ワックスで表面処理されたシリカとするのが好ましい。凸模様を無溶剤のインキで、ドクターブレードとグラビア版とを用いてグラビア印刷で形成する場合に、ドクター筋の発生を改善できるからである。

そして、この様な化粧シートSを、適宜接着剤層4により被着基材5に貼着すれば、図3(B)に例示の様な化粧版Dが得られる。なお、図3(B)で示す化粧版Dでは、その化粧シートS部分は、その表面側に有する本発明特有の凸模様2のみを示し、化粧シート層構成の表示は省略してある。該層構成は例えば、図3(A)の如き構成であるが、用途に応じた適宜構成となる。

以下、更に、本発明について凸模様から詳述する。

# [凸模様]

- 15 先ず、凸模様 2 は、架橋硬化性樹脂のインキで形成され、且つ、図 3 (C)及び図 3 (D)で示す如く、且つ、該インキによる印刷部分 c から非印刷部分 d に、該印刷部分のインキを、該印刷部分が非印刷部分に対して凸となる形状が残り印刷部分と非印刷部分との高低差が無くなり平坦化しない程度に流展させて前記非印刷部分の少なくとも一部、好ましくは全面を被覆した凸模様として形成する。
- 20 なお、もちろんだが、架橋硬化性樹脂のインキは、本化粧シート上に於いては架 橋硬化されて架橋硬化物となっている。

本発明による凸模様 2 は、従来技術欄で説明した単なる盛上げ印刷による凹凸模様 2 4 とは異なり、凸部 a と凸部 a との間の凹部 b にも、凸部から流展させたインキによって、凸模様 2 の下層〔図 3 (A)の場合では装飾層 3〕を被覆してある。上記凸部 a は印刷部分 c に起因し、凹部 b は非印刷部分 d に起因する。その為、本発明では、印刷版からインキが転移した部分である印刷部分 c に対して、非印刷部分 d にもインキ転移後、印刷部分 c のインキを流動させて展開して非印刷部分の少なくとも一部が該インキで覆われる様にする。但し、非印刷部分にもインキが流展することで、印刷部分と非印刷部分とを含む全面が平坦面となって

15

25

しまい印刷時の凹凸が解消してしまっては、単なる厚み均一の塗膜と同じとなり 意味がない。従って、印刷部分の凸なる形状が残る程度に流展させた凸模様とす る。もちろん、印刷部分の凸なる形状が残るとは言っても、印刷直後に於ける印 刷部分の断面形状で凸なる形状が、そっくりそのままの形状で残るのではない。

印刷部分から非印刷部分に流動したインキ量の分だけ印刷部分を占めるインキは 減少するので、その分は印刷部分の凸形状の高さは低下し、凸部の山形状は鈍る ことになる。しかし、基本的に印刷部分が凸であるという形状自体は残ることに なる。

なお、本発明による凸模様では、非印刷部分に起因する凹部は、印刷部分から のインキの流展によって被覆されているのだが、その被覆の程度としては少なく とも非印刷部分の一部が被覆されていれば、相応の耐汚染性向上効果は得られる ので構わない。但し、もちろんだが、より広い面積が完全に被覆されているのが、 より好ましい。非印刷部分が全面完全に被覆されていることが最も好ましい。

また、被覆を見かけ上で完全にする点では、同じ架橋硬化性樹脂のインキの2回(色)刷りで、全面ベタ柄印刷後、凸パターン柄を印刷して凸模様を形成して被覆されていない部分も同じ架橋硬化性樹脂とする策もあり得るが、これでは工程増、コスト増に繋がる。従って、工程増、コスト増を防げる点に於いて、もちろん1回(色)刷りで凸模様を形成して、凸模様の凸部も凹部も連続した単層の層として形成するのが好ましい。

20 この様に、印刷部分の凸なる形状が残る程度に非印刷部分にインキを流展させる為には、印刷部分へのインキ転移量(印刷部分の高さ及びその面積比率)、インキの流動性(粘度及びチクソトロピック性)を、適宜調整すると良い。

印刷部分へのインキ転移量を多くすれば、印刷部分からのインキで非印刷部分を被覆し易くなる。なお、インキ転移量は、例えばグラビア印刷による場合であれば版深で調整する。このインキ転移量は、条件にもよるが、乾燥時塗布量換算で4g/m²以上とすると、良好なる結果を得やすい。

一方、粘度は大き過ぎると印刷部分からのインキで非印刷部分を十分に覆えず、 逆に小さすぎると印刷部分の凸なる形状を維持できなくなる。

また、チクソトロピック性は極度に大きくすると、印刷部分から非印刷部分へ

のインキの流動は全く無いか、あっても僅かとなる。従って、これでは、非印刷 部分を印刷部分のインキで十分に被覆することはできない。一方、インキのチク ソトロピック性が極度に小さいと、印刷部分から非印刷部分へのインキの流動は 円滑に行われ、表面が平坦となるレベリングした状態、或いはその状態に近くなる。従って、この場合では、逆に全面厚さ均一の塗膜と同じとなってしまう。そこで、インキのチクソトロピック性は、大き過ぎず且つ小さ過ぎず、適度な量に 調整する。但し、好ましいチクソトロピック性の程度は、印刷部分のパターン形状(膜厚乃至はインキ転移量、幅等)、或いは非印刷部分のパターンにもよる。 非印刷部分がより広いならば、印刷部分から非印刷部分へのインキの流展はより 広範囲(長距離)に及ぶ様にする必要があり、その為にはチクソトロピック性は 小さめにするのが良い。

ところで、好ましい粘度及びチクソトロピック性は、形成すべき凸模様の平面

パターン形状及び高さ等にもよるので、一概に言えるものでは無い。例えば、求 められる表面凹凸意匠感、それによる凸模様パターン形状、凸模様自体に求めら 15 れる表面艶消意匠感とそれに応じた艶消し剤有無及びその配合量、凸模様の下層 のインキ浸透性有無及びその程度、要求される耐スクラッチ性及び耐汚染性、等 に応じて、好ましい粘度及びチクソトロピック性は変わってくる。この為、具体 的には、これら特性を考慮しつつインキ組成を振って、インキの流展度合いを表 面の顕微鏡観察等で確認しつつ耐汚染性が良好となる条件を見出して行くと良い。 20 ここで、粘度及びチクソトロピック性の具体例を挙げれば、E型回転粘度計で の測定で、(見かけ)粘度は500~1000mPa・s(回転数50rpm、 温度35℃時)程度である。チクソトロピック性は、チクソトロピックインデッ クス値(TI値)で、1.5前後である。なお、該チクソトロピックインデック ス値(TI値)は、回転数5rpm時の粘度の回転数50rpm時の粘度に対す 25 る比率としてである。また、上記粘度の測定温度は印刷時のインキの実温度に対 応したものであるが、印刷時の実温度は、適宜冷却、加温して調整すれば良く、 この温度に限定されるものでは無い。

ところで、従来の盛上げ印刷による凹凸模様は、印刷部分として形成された凸 部の盛上げ形状を出来るだけ維持し凸部の高さが低下しない様にすることを念頭

10

15

20

25

に於いて成されるものであった。従って、従来の盛上げ印刷ならば、チクソトロピック性は可能な限り大きなものとすれば良い。しかし、本発明では、従来の盛上げ印刷とは考え方が異なり、該盛上げ印刷から見れば、あえてインキを流して凸模様を形成する。これは、従来の盛上げ印刷からすれば、全くのその思想の範囲外のことであり、その思想外の領域において有益な作用効果を見出したのが本発明である。

なお、インキの粘度、チクソトロピック性等の調整は、インキのバインダー樹脂(架橋硬化性樹脂)、チクソ剤としての微粉末シリカ等の無機系充填剤、或いは、シリカ、アルミナ、カオリン、炭酸カルシウム等の無機系充填剤や樹脂ビーズ等の有機系充填剤、希釈溶剤の使用有無、及びこれらの配合量、インキ印刷時(及び固化までの)温度、等により適宜調整することができる。また、充填剤の添加においては、平均粒径の異なる2種類の充填剤を添加するのも効果的である。具体例を挙げれば、平均粒径がnmオーダーの微粒子シリカ粉末と、平均粒径が $5\sim20\mu$  m前後の艶消しシリカ粉末の併用等と、平均粒径小なる充填剤と平均粒径大なる充填剤との併用である。また、平均粒径以外に粒度分布にも注目して、適宜な流展性とするのも良い。

ここで、図2の平面図で、凸模様2の平面視形状の一例を示す。同図に示す凸模様は、多数の蛇行した線分等からなる模様である。なお、同図は、凸模様を印刷形成する為の印刷版上での模様(印刷部分が黒い部分)であり、縦5.25cm、横3.5cmの面の(4倍)拡大図である。

なお、凸模様の平面視形状は、特に限定されるものでは無く、用途に応じた平面視形状とすれば良い。但し、例えば印刷部分が所々に離れて点在している様な、極端に非印刷部分が印刷部分に比べて広いものは、インキの流展にも限界がある為に、非印刷部分を印刷部分のインキで被覆しきれなくなるから避けるのが好ましい。

また、凸模様の平面視形状は、図2で例示の如くランダムな形状以外に、規則性を有する形状であっても良い。例えば、波型形状、ヘアランイ形状等である。また、凸模様の平面視形状は、図2の如く複数の各印刷部分が互いに独立した有限面積のもの以外に、線分の如く化粧シート或いは化粧板全面に及ぶ連続した印

10

15

刷部分であっても良い。これらは、意匠表現次第でもある。

なお、ランダムな形状は、凸模様による耐スクラッチ性の強度ムラを与えない 点、及び、凸模様に視覚的な不均一感を与えて視覚的なムラを感じさせない点で、 好ましい形状である。

上記の如き、凸模様 2 を形成するには、好適には印刷法で形成することができる。印刷法としては、例えば、グラビア印刷、スクリーン印刷等の厚くインキを 着肉できる公知の印刷法を適宜採用すれば良い。なかでも、グラビア印刷は、化 粧シートを連続帯状物として連続生産することが容易にできる点で好ましい。

なお、凸模様の具体的大きさは、要求される耐スクラッチ性、凹凸意匠表現等によれば良いが、通常、凸模様の高さ(最高位の凸部頂上と最低位の凹部谷底との高低差)は、 $5\sim50~\mu$  m程度、凸模様の凹部を挟んで隣接する凸部頂上間の距離は、 $0.2\sim2$  mm程度にすれば、良好なる耐スクラッチ性が得られる。

なお、非印刷部分もインキを流展させて被覆するには、インキの流動性の調整 以外に、印刷部分と非印刷部分の面積割合を調整するのも良い。この為には、凸 模様を印刷形成する為の印刷版の画線部(印刷部分)のパターンの太さを(或い は広さ)を、製版条件等の調整により可変させる。印刷部分を相対的に狭く柄密 度小で、非印刷部分を被覆し難い場合には、柄密度大として非印刷部分を被覆し 易くすると良い。

また、非印刷部分もインキを流展させて被覆する際に、インキの印刷面の浸透 20 性が影響することもある。例えば、基材シートが紙等の浸透性基材で印刷面のインキ浸透性が大きい場合には、印刷面にインキの一部が浸透してしまい、非印刷部分へのインキの流展が不十分となることがある。この様な場合には、印刷面のインキ浸透性を低下させる為に、紙等では予め樹脂を含浸して浸透性を低下させた含浸紙を使用するのは効果的である。或いはまた、基材シートに浸透性の紙をそのまま使用する場合には、樹脂塗工によるシーラー層等を設けておくのも効果的である。

凸模様2を形成する架橋硬化性樹脂としては、電離放射線硬化性樹脂、熱硬化性樹脂等の架橋硬化可能な硬化性樹脂が使用される。この様な硬化性樹脂を架橋 硬化させた架橋硬化物で凸模様を形成することで、優れた耐スクラッチ性が得ら

れる。なかでも、電離放射線硬化性樹脂は、耐スクラッチ性及び耐汚染性をより 確実に向上できる点で好ましい。

上記電離放射線硬化性樹脂としては、具体的には、分子中にラジカル重合性不飽和結合又はカチオン重合性官能基を有する、プレポリマー(所謂オリゴマーも包含する)及び/又はモノマーを適宜混合した電離放射線により架橋硬化可能な組成物が好ましくは用いられる。なお、本発明に用いられる電離放射線硬化性樹脂および照射される電離放射線等については、上述した「1. 化粧版」の艶調整樹脂層の項で説明したものと同様のものを用いることが可能であるので、ここでの説明は省略する。

10 また、前記熱硬化性樹脂としては、2液硬化型ウレタン樹脂、メラミン樹脂、 エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等が用いらる。

なお、2液硬化型ウレタン樹脂は、ポリオールを主剤としイソシアネートを架 橋剤(硬化剤)とするウレタン樹脂であるが、そのポリオール成分としては、分 子中に2個以上の水酸基を有するものとして、例えば一般的には汎用のものとし て、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アクリルポリオール、 15 ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオー ル、ポリウレタンポリオール等が用いられる。一方、イソシアネート成分として は、分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネートが用いら れる。 例えば、2,4ートリレンジイソシアネート、 キシレンジイソシアネート、 20 ナフタレンジイソシアネート、4,4'ージフェニルメタンジイソシアネート等 の芳香族イソシアネート、或いは、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、 イソホロンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加ジ フェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族(乃至は脂環式)イソシアネートが 用いられる。或いはまた、上記各種イソシアネートの付加体又は多量体を用いる 25 こともできる。例えば、トリレンジイソシアネートの付加体、トリレンジイソシ アネート3量体(trimer)等がある。

尚、上記イソシアネートに於いて脂肪族(乃至は脂環式)イソシアネートは耐 候性、耐熱黄変性も良好に出来る点で好ましく、具体的には例えばヘキサメチレ ンジイソシアネートが挙げられる。

15

20

25

٠,٠

なお、上述した如き架橋硬化性樹脂中には、必要に応じて適宜、各種添加剤を添加する。これらの添加剤としては、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の艶消し剤、シリコーン、ワックス等の滑剤、染料、顔料等の着色剤等である。

5 なお、凸模様は、用途に応じて、透明、半透明、不透明、着色、無着色等とする。

なお、凸模様による耐スクラッチ性をより向上させる為には、凸模様の電離放射線硬化性樹脂中に、更に充填剤として水酸化アルミニウムを含有させるのが好ましい。樹脂よりも硬質の水酸化アルミニウム粒子によって、耐スクラッチ性が更に向上する。

なお、艶調整の為に艶消しシリカ等の艶消し剤を添加する場合に於いて、凸模様をドクターブレードとグラビア版とを用いてグラビア印刷で形成する際は、ドクター筋の発生を抑制する為に、更に充填剤として水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムのいずれかを添加したり、艶消しシリカとして脂肪酸系ワックスで表面処理されたシリカを用いたり、或いはこれらの策を併用するのが好ましい。特に、架橋硬化性樹脂に電離放射線硬化性樹脂を用いる場合、それも特に無溶剤で用いる場合に、効果的である。

艶消しシリカの添加に加えて、水酸化マグネシウム等特定の充填剤を添加する ことで、艶消しシリカを添加しているにも拘わらず、グラビア印刷時のドクター 筋の発生が改善される。

この場合、艶消しシリカとしては、従来公知の艶消し用途のシリカを用途に応じて適宜使用すれば良い。艶消しシリカの粒径は小さいほどドクター筋は少なくなるが、艶消し効果も低下する。一方、艶消し効果は、同じ粒径でも凸模様の厚さが薄いほど増す。従って、艶消しシリカの粒径は、必要な凸模様の厚さ、要求される艶消し度合い等を勘案して、適宜選択すると良い。

例えば、凸模様の厚さが $10\sim15\mu$ mの場合では、艶消し効果を得るには、 艶消しシリカの粒径は平均粒径で $8\mu$ m以上のものを選択すると良い。一方、平 均粒径の最大は、ドクター筋発生、艶消し効果等を勘案すると、 $15\mu$ m程度で ある。従って、艶消しシリカの粒径としては、通常、平均粒径で $8\sim15\mu$ m程

20

度が好ましい。この範囲未満では、十分な艶消し効果が得られず、この範囲超過では(水酸化マグネシウム等を艶消しシリカと共に併用する策や、或いは脂肪酸系ワックス表面処理た艶消しシリカを用いる策を採用したとしても)ドクター筋が発生し易くなる。

5 また、艶消しシリカの添加量も小さいほどドクター筋は発生し難くなるが、艶消し効果も低下する。この為、添加量は、通常、樹脂分100質量部に対して、 5~20質量部、より好ましくは10~20質量部程度とするのが良い。この範囲未満では、十分な艶消し効果が得られず、この範囲超過では(水酸化マグネシウム等を艶消しシリカと共に併用する策や、或いは脂肪酸系ワックス表面処理た 10 艶消しシリカを用いる策を採用したとしても)ドクター筋が発生し易くなる。

艶消しシリカと併用して充填剤として添加する水酸化マグネシウムは、屈折率が樹脂に近くて凸模様の樹脂層に透明性を付与する事もできる上、硬さがドクターブレードに対して軟らかい(モース硬度 4 乃至 3 以下)各種充填剤のなかでも、ドクター筋改善効果が得られた。例えば、モース硬度 3 と同程度の硬さの水酸化アルミニウムでもドクター筋改善効果が見られる。一方、モース硬度 1 と、より軟らかいタルクではドクター筋改善効果が得られなかった。

なお、水酸化マグネシウムと同じマグネシウム化合物である炭酸マグネシウム も、水酸化マグネシウムと同様に、透明性を付与する事もできる上、硬さがドク ターブレードに対して軟らかい(モース硬度 4 乃至 3 以下)各種充填剤のなかで もドクター筋改善効果も得られるが、凸模様の樹脂層自体の耐汚染性が低下する と云う特徴がある。よって、特に凸模様の耐汚染性を要求する場合は、水酸化マ グネシウムの方が好ましい。但し、凸模様の耐汚染性をさほど要求しない場合は、 炭酸マグネシウムを採用しても良い。

また、水酸化マグネシウム(或いは炭酸マグネシウムも同様に)で、評価試験 25 した粒子形状は、不定形状で前述 [特開平11-277685号公報] の如く球 形では無かったが、ドクター筋改善効果が得られた。

これら、水酸化マグネシウム等の特定の充填剤の添加量は、インキ物性、艶消 し度合い等に応じて適宜調整するが、樹脂分100質量部に対して、1~15質 量部、より好ましくは1~10質量部が好ましい。この範囲未満では、改善効果 が十分に得られず、この範囲超過では、ドクター筋改善効果が減少してしまう。 なお、水酸化マグネシウム等それ自体の艶消し効果は(艶消しシリカに比較して) 小さいが、艶消しシリカ無しで、水酸化マグネシウム等のみで艶消し効果を得る 為に高含有量にすると、例えば水酸化マグネシウム40質量部含有とすると、艶 消しシリカ単体の場合よりもドクター筋が酷くなり逆効果となってしまう。

なお、水酸化マグネシウムの粒径は、平均粒径で最大でも10μm以下とする のが、ドクター筋改善の点で好ましい。

また、艶消しシリカとして脂肪酸系ワックスによる表面処理シリカを採用することでも、艶消しシリカを添加しているにも拘わらず、ドクター筋の発生が改善される。上記脂肪酸系ワックスとしては、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸等が用いられる。

以上の如く、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムのいずれかを艶消しシリカと併用したり、艶消しシリカに脂肪酸系ワックスによる表面処理シリカを採用したり、或いはこれらの策を併用する事で、艶消しシリカ等の艶消し剤を含有させた電離放射線硬化性樹脂による凸模様を、ドクターブレードとグラビア版とを用いてグラビア印刷方式により形成する場合にて、艶消しシリカ使用で発生し易くなるドクター筋が改善される。なお、ドクターブレードとしては、鋼製の旧来のドクターブレードでも効果は得られるが、耐久性及びドクター筋が発生し難い点で、セラミックドクターが好ましい。

#### 20 〔基材シート〕

15

次に、基材シートとしては、例えば、紙、不織布、熱可塑性樹脂シート、或い はこれらの積層体等が使用される。

なお、紙としては、例えば、薄葉紙、クラフト紙、上質紙、リンター紙、バライタ紙、硫酸紙、和紙等が使用される。

25 また、不織布としては、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ナイロン、ビニロン、硝子等の繊維からなる不織布が使用される。紙や不織布の坪量は、通常20~100g/m²程度である。また、紙や不織布は、その繊維間乃至は他層との層間強度を強化したり、ケバ立ち防止の為、或いは浸透性抑制の為に、更に、アクリル樹脂、スチレンブタジエンゴム、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等の

樹脂を添加(抄造後樹脂含浸、又は抄造時に内填)させたものでも良い。例えば、 含浸紙である。

なお、基材シートに紙(或いは不織布も)を用いた化粧シートは、化粧紙となる。

5 また、熱可塑性樹脂シートとしては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ オレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリカー ボネート樹脂、ポリアミド樹脂等が使用される。

具体的には、例えば、(1)ポリエチレン(高密度、中密度、或いは低密度)、ポリプロピレン(アイソタクチック型、或いはシンジオタクチック型)、ポリブ 7ン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンープロピレンーブテン共重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマー等のポリオレフィン系樹脂。なお、上記オレフィン系熱可塑性エラストマーとしては、上記に例示の如き結晶質ポリオレフィン構脂からなるハードセグメントとエチレンープロピレンゴム、エチレンープロピレンージエンゴム、アタクチックポリプロピレン、スチレンーブタジエンゴム、ホ素添加スチレンーブタジエンゴム等のエラストマーから成るソフトセグメントを混合して成る。ハードセグメントとソフトセグメントとの混合比は、〔ソフトセグメント/ハードセグメント]=5/95~40/60(質量比)程度である。必要に応じて、エラストマー成分は、硫黄、過酸化水素等の公知の架橋剤によって架橋する。

- 20 (2) ポリメチル (メタ) アクリレート、ポリブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレートーブチル (メタ) アクリレート共重合体、メチル (メタ) アクリレートースチレン共重合体等のアクリル樹脂 (但し、(メタ) アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートの意味)。
- (3) ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、エチレン 25 ーテレフタレートーイソフタレート共重合体、ポリエチレンナフタレート、ポリ エステル系熱可塑性エラストマー、非晶性ポリエステル等のポリエステル樹脂。 なお、上記ポリエステル系熱可塑性エラストマーとしては、ハードセグメントに 高結晶で高融点の芳香族ポリエステル、ソフトセグメントにはガラス転移温度が -70℃以下の非晶性ポリエーテル等を使用したブロックポリマー等があり、該

10

15

25

高結晶性で高融点の芳香族ポリエステルには、例えばポリブチレンテレフタレートが使用され、該非晶性ポリエーテルには、ポリテトラメチレングリコール等が使用される。また、上記非晶質ポリエステルとしては、代表的には、エチレングリコールー1,4ーシクロヘキサンジメタノールーテレフタル酸共重合体がある。

(4) その他の樹脂、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン等が挙げられる。

基材シートの層構成としては、上述の紙、不織布、熱可塑性樹脂シート等を単層で、または、異種のものを2層以上積層して用いる。基材シートの厚み(積層体の場合は総厚み)は、通常25~500μm程度である。

なお、目痩せを防止できる点では、紙や不織布等は特に効果的である。

# [装飾層]

装飾層3を設ければ、該層で絵柄を表現する等して、より高意匠な化粧シートにできる。但し、この場合、装飾層は、凸模様の下側とするのが、装飾層に対する耐摩耗性、耐スクラッチ性、耐汚染性等の耐久性の点で好ましい。より好ましくは、装飾層は、基材シートと凸模様との間に設けるのが好ましい。

ここで、本発明の化粧シートに用いられる装飾層は、上述した「A. 化粧材」で説明した装飾層と同様の層とすることが可能であるので、ここでの説明は省略する。

#### 20 〔その他の層〕

なお、化粧シートに於いて、必要に応じ適宜、上記基材シート、凸模様、装飾 層以外の層を設けても良い。例えば、基材シートが紙等で浸透性が凸模様形成時 のインキ流展に支障を来す場合のシーラー層、層間の密着性強化が必要な場合の プライマー層等である。シーラー層、プライマー層等は、化粧シートに於ける従 来公知の材料及び方法によって形成すれば良い。例えば、アクリル樹脂、ウレタ ン樹脂等の樹脂を用いたインキ或いは塗料で、グラビア印刷等の印刷法、ロール コート等の塗工法で形成する。

#### 〔被着基材〕

上述の如き構成からなる本発明の化粧シートSを、その基材シート側を被着基

20



材 5 側に向けて被着基材 5 に積層すれば本発明の化粧版 D となる〔図 3 (B) 参照〕。化粧シート S と被着基材 5 とが、それら自体では接着性が得られない場合には、接着剤を使用して、それら間に接着剤層 4 を介在させた構成とすれば良い。被着基材 5 としては、化粧シートが積層できる形状であれば、特に制限は無い。

33

例えば、被着基材の材質は、無機非金属系、金属系、木質系、プラスチック系等である。具体的には、無機非金属系では、例えば、抄造セメント、押出しセメント、スラグセメント、ALC(軽量気泡コンクリート)、GRC(硝子繊維強化コンクリート)、パルプセメント、木片セメント、石綿セメント、硅酸カルシウム、石膏、石膏スラグ等の非陶磁器窯業系材料、土器、陶器、磁器、セッ器、硝子、琺瑯等のセラミックス等の無機質材料等がある。また、金属系では、例えば、鉄、アルミニウム、銅等の金属材料がある。また、木質系では、例えば、杉、檜、樫、ラワン、チーク等からなる単板、合板、パーティクルボード、繊維板、集成材等がある。また、プラスチック系では、例えば、ポリプロピレン、ABS樹脂、フェノール樹脂等の樹脂材料がある。

15 また、被着基材の形状としては、平板、曲面板、多角柱等任意である。

なお、化粧シートと被着基材とを接着させる接着剤としては、特に制限は無い。 被着基材の材質、用途、要求物性等に応じて、公知の接着剤の中から適宜なもの を選択使用すれば良い。例えば、接着剤としては、ポリアミド樹脂、アクリル樹 脂、酢酸ビニル樹脂等の熱可塑性樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂等の硬化性樹脂等 からなる接着剤を使用する。接着剤は、ロールコート等の公知の塗工法で施せば 良い。なお、接着剤は、被着基材、化粧シート、或いはこれら両方に施した後、 化粧シートを被着基材に貼り合わせて積層する。

#### 〔用途〕

本発明による化粧シート或いはそれを被着基材に積層した化粧版の用途は、特 25 に制限は無いが、例えば、壁、天井等の建築物内装材、扉、扉枠、窓枠等の建具 の表面材、回縁、幅木等の造作部材の表面材、箪笥、キャビネット、机、食卓等 の家具の表面材等に用いる。

#### [実施例]

PCT/JP03/06739

以下、本発明を実施例及び比較例によって、更に具体的に説明する。なお、文中及び表中、「部」とあるのは「質量部」の意味である。

#### 〔実施例1〕

10

25

先ず、坪量50g/m²の樹脂含浸紙からなる基材上に、バインダー樹脂にニト 5 ロセルロース系樹脂を用いた着色インキを使用して、灰色の全面ベタ柄で隠蔽層 を兼用する装飾層をグラビア印刷して形成した。

次いで、下記の電離放射線硬化性樹脂組成物からなる無溶剤のインキを用いて、 セラミックドクターと図2の(拡大)平面図の様な模様のグラビア版を用いたグ ラビア印刷(盛り上げ印刷)後、電子線照射でインキを硬化させて架橋硬化物と して艶調整樹脂層を、前記装飾層形成面側に設けて所望の化粧材を得た。化粧材 は、艶調整樹脂層によって艶が全艶から落ち、該層によって表面凹凸意匠が付与 された。艶調整樹脂層の内容と評価結果は表1に纏めて示す。

# 電離放射線硬化性樹脂組成物

	エポキシアクリレートプレポリマー	2	4部
15	希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート)	7	6部
	微粒子シリカ(平均粒径 0 . 5 μ m)	0.	5部
	艶消しシリカ(平均粒径 8. 7 μm)	1	O部
	(ステアリン酸系ワックス表面処理シリカ)		
	水酸化アルミニウム(平均粒径2.5μm)		5部
20	分散剤	0.	4部
	滑剤 (シリコーン系)	1.	2部

#### 〔比較例1〕

実施例1において、艶調整樹脂層形成用の無溶剤のインキとして、表面処理未 処理の艶消しシリカを含有させた下記電離放射線硬化性樹脂組成物を用いた他は、 実施例1と同様にして化粧材を作製した。

# 電離放射線硬化性樹脂組成物

エポキシアクリレートプレポリマー	2	4部
希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート)	7	6部
微粒子シリカ (平均粒径 0.5 μm)	0.	5部

艶消しシリカ (平均粒径8. 7μm)

10部

(表面処理未処理のシリカ)

水酸化アルミニウム (平均粒径 2. 5 μ m)

5部

分散剤

5

10

0.4部

滑剤 (シリコーン系)

1. 2部

# 〔性能評価〕

ドクター筋の発生状況を目視観察して評価した。筋っぽさが全くないものは良好(○)、筋っぽさがあるが許容限度以上のものはやや良好(△)、筋が酷くて許容限度以下(NG)のものは不良(×)とした。なお、表面の艶は60度の艶をグロスメータで測定した。

 実施例 1
 比較例 1

 艶消しシリカの表面処理
 有り 無し (ステアリン酸系ワックス処理)
 無し

 ドクター筋
 〇~△
 △~×

 グロス (60 度)
 5 9
 5 8

表 1 性能評価結果

○:良好、△:性能劣るが許容限度以上、×:不良(NG)

15 結果は、表1の如く、艶消しシリカに脂肪酸系ワックス処理品を用いた実施例 1ではドクター筋が良好~やや良好(○~△)レベルであった。これに対して、 表面処理されていない通常の艶消しシリカを用いた比較例1では、ドクター筋は やや良好~不良(△~×)レベルで実施例1に対して劣った。

# 〔実施例2〕

20 先ず、坪量50g/m²の樹脂含浸紙からなる基材1上に、バインダー樹脂にニトロセルロース系樹脂を用いた着色インキを使用して、灰色の全面ベタ柄で隠蔽層を兼用する装飾層3をグラビア印刷して形成した。

次いで、無定形状の水酸化マグネシウムを含有する下記の電離放射線硬化性樹

5



脂組成物からなる無溶剤のインキを用いて、セラミックドクターと図2の(拡大) 平面図の様な模様のグラビア版を用いたグラビア印刷(盛り上げ印刷)後、電子 線照射でインキを硬化させて架橋硬化物として艶調整樹脂層2を、前記装飾層 形成面側に設けて所望の化粧材10を得た。化粧材は、艶調整樹脂層によって艶 が全艶から落ち、該層によって表面凹凸意匠が付与された。また、艶調整樹脂層 の内容及び評価結果を、表2に纏めて示す。

# 電離放射線硬化性樹脂組成物

エポキシアクリレートプレポリマー 2 4部 希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート) 7 6部 10 微粒子シリカ(平均粒径 0.5 μ m) 0.5 部 艶消しシリカ(平均粒径 8.5 μ m) 1 0.5 部 水酸化マグネシウム(平均粒径 3.0 μ m) 1 0部 分散剤 0.4 部 滑剤(シリコーン系) 1.2 部

# 15 〔実施例3〕

実施例2において、艶調整樹脂層形成用の無溶剤のインキとして、水酸化マグネシウムの代わりに無定形状の炭酸マグネシウムを含む下記電離放射線硬化性樹脂組成物を用いた他は、実施例2と同様にして化粧材を作製した。

# **電離放射線硬化性樹脂組成物**

20 エポキシアクリレートプレポリマー 2 4部 希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート) 7 6部 微粒子シリカ(平均粒径 0.5 μ m) 0.5部 艶消しシリカ(平均粒径 8.5 μ m) 1 0.5部 炭酸マグネシウム(平均粒径 8 μ m) 1 0部 25 分散剤 0.4部 滑剤(シリコーン系) 1.2部

#### 〔実施例4〕

実施例2において、艶調整樹脂層形成用の電離放射線硬化性樹脂組成物として、 水酸化マグネシウムの含有量を15部に増量した他は、実施例2と同様にして化

# 粧材を作製した。

## [比較例2]

実施例2において、艶調整樹脂層形成用の無溶剤のインキとして、水酸化マグネシウムの代わりに無定形状で平均粒径2.5 μ mの水酸化アルミニウムを5部含有させた下記電離放射線硬化性樹脂組成物を用いた他は、実施例2と同様にして化粧材を作製した。

# 電離放射線硬化性樹脂組成物

	エポキシアクリレートプレポリマー	2	4部
	希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート)	7	6部
10	微粒子シリカ(平均粒径 0.5 μm)	Ο.	5部
	艶消しシリカ(平均粒径12μm)	1	6部
	炭酸マグネシウム (平均粒径 8 μ m)	1	O部
	分散剤	Ο.	4部
	滑剤 (シリコーン系)	1.	2部

### 15 [比較例3]

実施例2において、艶調整樹脂層形成用の電離放射線硬化性樹脂組成物として、 水酸化マグネシウムの代わりに、板状形状で平均粒径2μmのタルクを10部含 有させた組成物を用いた他は、実施例2と同様にして化粧材を作製した。

## 〔比較例4〕

20 実施例 2 において、艶調整樹脂層形成用の電離放射線硬化性樹脂組成物として、水酸化マグネシウムの代わりに、無定形状で平均粒径 9 μ mのカオリン・クレーを 1 0 部含有させた組成物を用いた他は、実施例 2 と同様にして化粧材を作製した。

# [比較例5]

25 実施例 2 において、艶調整樹脂層形成用の電離放射線硬化性樹脂組成物として、 艶消しシリカを未含有とし、その代わりに水酸化マグネシウムの含有量を 4 0 部 に増量した他は、実施例 2 と同様にして化粧材を作製した。

# 〔参考例1〕

実施例2において、艶調整樹脂層形成用の電離放射線硬化性樹脂組成物として、

水酸化マグネシウムの含有量を20部に増量した他は、実施例2と同様にして化 粧材を作製した。

## [性能評価]

ドクター筋はその発生状況を目視観察して評価し、耐着色汚染性はJAS汚染 5 A試験の準じて、表面を汚した後、メチルアルコールで拭き取り、表面の着色具 合を目視観察して評価した。

ドクター筋は、筋っぽさが全くないものは良好(〇)、筋っぽさがあるが許容限度以上のものはやや良好( $\triangle$ )、筋が酷くて許容限度以下(NG)のものは不良( $\times$ )とした。

10 また、耐着色汚染性は、艶調整樹脂層の汚れが無いものは良好、汚れ若干あるが許容限度以上のものはやや良好( $\Delta$ )、汚れが酷くて許容限度以下(NG)のものは不良( $\times$ )とした。

また、表面の艶は60度の艶をグロスメータで測定した。

表2 性能比較結果

<ul><li>艶消し 平均粒径(μm)</li><li>シリカ 含有量(部)</li><li>種類 水酸充填剤 平均粒径(μm)</li><li>含有量(部)</li></ul>	8.5			10+X101		+C+X(7)+	101010	
含有量(部) 種類 平均粒径(μm) 含有量(部)		8.5	8.5	12	8.5	8.5	l	8.5
種類 平均粒径(μm) 含有量(部)	10.5	10.5	10.5	16	10.5	10.5	0	10.5
平均粒径(μm) 含有量(部)	水酸化 Mg	水酸化 Mg	水酸化 Mg	水酸化 AI	タルク	カオリン	水酸化 Mg	火酸化 Mg
含有量(部)	2.5	æ	2.5	2.5	2	6	2.5	2.5
	0	10	15	5	10	10	40	20
ドクター筋	0	0	۵	0	×~∇	×∼∇	×	×~∇
耐着色汚染性	۵	×	٧	٧	Δ	٥	٥	◁
グロス(60度)	44	37	37	41	30	35	38	28

〇:良好、△:性能劣るが許容限度以上、×:不良(NG)

<u></u>ن:

結果は、表2の如く、ドクター筋は、実施例では何れも良好(○)乃至はやや 良好(△)以上であった。但し、耐着色汚染性は、炭酸マグネシウムを使用した 実施例2が汚れが酷く不良となった。一方、各比較例のドクター筋は、やや良好 ~不良レベル(△~×)であった。なお、水酸化マグネシウムでも含有量を20 部と増やした参考例1もこれら比較例と同様であった。

# 〔実施例5〕

5

20

25

先ず、坪量50g/m²の樹脂含浸紙からなる基材シート1上に、ニトロセルロ ース系樹脂をバインダー樹脂に用いた着色インキを使用して、グラビア印刷の2 回重ね刷りで、灰色の全面ベタ柄の隠蔽層を兼用する装飾層3を形成した。

10 次いで、下記組成の架橋硬化性樹脂からなるインキAを、図2の平面視形状(拡 大図示)の如き柄パターン形状の印刷版を用いて、1色刷りのグラビア印刷を行 った。その印刷部分のインキは流展して非印刷部分を被覆して、凸模様は単層で 凸部も凹部も連続した層となった。なお、インキの転移量は、固形分基準の塗布 量で10g/m<sup>2</sup>であった。なお、グラビア印刷時にドクターにはセラミックド 15 クターを使用した。

#### インキA:

エポキシアクリレートオリゴマー

24質量部

希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート) 76質量部

微粒子シリカ(平均粒径16nm)

0.5質量部

艶消しシリカ (平均粒径11μm)

16質量部

体質顔料 (水酸化アルミニウム、平均粒径1.3 μm)

5 質量部

滑剤(シリコーンアクリレート)

1. 2質量部

そして、電子線照射装置にて、加速エネルギー175keV、被爆線量50k Gvの条件で、電子線を照射して架橋硬化性樹脂を架橋硬化させて架橋硬化物と して凸模様2を形成して、図3(A)の様な所望の化粧シートSを得た。

なお、凸模様の高低差は、最小部分10μm、最大部分40μmであった。ま た、凸模様の凸部間隔は、0.5~2mmであった。

次に、上記で得た化粧シートを用いて、図3(B)の様な化粧材Dを作製した。 被着基材5としては厚さ3mmのラワン合板を使用した。そして、この被着基材 上に、接着剤層4となる酢酸ビニル樹脂系エマルション型接着剤を塗布し、その 上に前記化粧シートSを、その基材シート1側が接着剤層側に向く様にして積層 して、所望の化粧材Dを得た。

# [比較例6]

実施例5に於いて、凸模様形成の為の使用したインキAに代えて、下記組成の 5 インキBを使用した他は、実施例5と同様にして化粧シートを作製した。なお、 凸模様印刷時のインキの転移量は、固形分基準の塗布量で10g/m<sup>2</sup>であった。 そして、さらにこの化粧シートを用いて実施例5同様に、化粧材を作製した。但 し、化粧シート作製の際、凸模様印刷時に印刷部分のインキの流展は不十分の様 10 に見えた。

#### インキB:

2 4 質量部 エポキシアクリレートオリゴマー 希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート) 76質量部 0.5質量部 微粒子シリカ(平均粒径16mm) 15 艶消しシリカ(平均粒径7μm) 10質量部 体質顔料 (水酸化アルミニウム、平均粒径1. 3 μ m) 5質量部 1. 2質量部 滑剤(シリコーンアクリレート)

# 〔性能評価〕

25

実施例5及び比較例6で作製した化粧材について、耐スクラッチ性、目痩せ、 耐汚染性を評価した。また、インキの凹部の被覆状況を確認した。なお、各評価 20 は次の如くして行った。結果は表3に纏めて示す。

- (1)耐スクラッチ性:ホフマンスクラッチ試験機による耐スクラッチ性試験(荷 重2N以上を良好)と耐マーリング性試験(先端を丸めたヘッドに変更して試験。 荷重2N以上を良好)、及びスチールウール試験(No.0番スチールウールで 10往復ラビングで傷無しを良好)で評価し、これら全て良好なものを良好(○) と評価した。
- (2) 目痩せ:表面を目視観察して目痩せの有無で評価し、目痩せ無きものは良 好(〇)とした。
  - (3) 凹部の被覆状況:表面を顕微鏡で観察して評価した。凹部がインキで良く

5

15

被覆されているものは良好(○)、ほぼ被覆されているものはやや良好(△)、 被覆が不完全なものは不良(×)とした。

(4) 耐汚染性: 黒マーキングペン、赤クレョン、事務用青インキの各汚染材料で表面を汚染して4時間放置後、中性洗剤を浸した布で拭取り、表面の汚れ具合を目視観察して評価した。全く汚れ無きものは良好(〇)、若干だが汚れあるものはやや良好( $\triangle$ )、汚れあるものは不良( $\times$ )、汚れが顕著なものは劣悪( $\times$ )と評価した。

				耐汚染性		
	耐スクラッチ性	目痩せ	凹部の 被覆状況	黒マーキンク <sup>*</sup> ヘ <sup>*</sup> ン	赤クレヨン	事務用青インキ
実施例 5	0	0	0	Δ	0	Ο~Δ
比較例6	0	0	∆~×	××	0	Δ

表 3 性能評価結果

10 O:良好、Δ:やや良好、×:不良、××:劣悪

表3の如く、耐スクラッチ性と目痩せは、実施例5と比較例6とは共に良好であった。しかし、凸模様の非印刷部分であった凹部の被覆状況が実施例5は良好 (〇) であるのに対して、比較例6は悪い( $\Delta$  $\sim$ ×)為に、耐汚染性に有為差が生じた。すなわち、比較例6の耐汚染性は特に黒マーキングペンが劣悪( $\times$ ×)となったのに対して、実施例5の耐汚染性は各汚染材料で、やや良好( $\Delta$ )以上の性能が得られた。

# 〔実施例6〕

先ず、実施例5と同様に、坪量50g/m²の樹脂含浸紙からなる基材シート1 20 上に、ニトロセルロース系樹脂をバインダー樹脂に用いた着色インキを使用して、 グラビア印刷の2回重ね刷りで、灰色の全面ベタ柄の隠蔽層を兼用する装飾層3 を形成した。

次いで、下記組成の、艶消しシリカと共に水酸化マグネシウムも含む架橋硬化 性樹脂(電離放射線硬化性樹脂)からなる無溶剤のインキCを、図2の平面視形 状(拡大図示)の如き柄パターン形状の印刷版を用いて、セラミックドクターを 用いた1色刷りのグラビア印刷を行った。その印刷部分のインキは流展して非印 刷部分を被覆して、凸模様は単層で凸部も凹部も連続した層となった。そして、 電子線照射でインキを硬化させて架橋硬化物として凸模様2を形成して所望の化 粧シートを得た。そして、さらにこの化粧シートを用いて実施例5同様に、化粧 材を作製した。

# インキC:

エポキシアクリレートプレポリマー

24質量部

希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート)

76質量部

微粒子シリカ(平均粒径 O. 5 μ m)

0.5質量部

艶消しシリカ(平均粒径 8. 5 μ m)

10.5質量部

水酸化マグネシウム(平均粒径 3. 0 μ m)

10質量部

分散剤

0. 4質量部

滑剤 (シリコーン系)

1. 2質量部

## 15 〔実施例7〕

10

先ず、実施例5と同様に、坪量50g/m²の樹脂含浸紙からなる基材シート1 上に、ニトロセルロース系樹脂をバインダー樹脂に用いた着色インキを使用して、 グラビア印刷の2回重ね刷りで、灰色の全面ベタ柄の隠蔽層を兼用する装飾層3 を形成した。

次いで、下記組成の、表面処理した艶消しシリカを含む架橋硬化性樹脂(電離放射線硬化性樹脂)からなる無溶剤のインキDを、図2の平面視形状(拡大図示)の如き柄パターン形状の印刷版を用いて、セラミックドクターを用いた1色刷りのグラビア印刷を行った。その印刷部分のインキは流展して非印刷部分を被覆して、凸模様は単層で凸部も凹部も連続した層となった。そして、電子線照射でインキを硬化させて架橋硬化物として凸模様2を形成して所望の化粧シートを得た。そして、さらにこの化粧シートを用いて実施例5同様に、化粧材を作製した。

## <u>インキD:</u>

エポキシアクリレートプレポリマー

24質量部

希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート)

76質量部



微粒子シリカ(平均粒径 0. 5μm)

0.5質量部

艶消しシリカ (平均粒径 8. 7 μ m)

10質量部

(ステアリン酸系ワックス表面処理シリカ)

水酸化アルミニウム (平均粒径2.5 μm)

5 質量部

5 分散剤 0. 4質量部

滑剤(シリコーン系)

1. 2質量部

# 〔実施例8〕

先ず、実施例5と同様に、坪量50g/m2の樹脂含浸紙からなる基材シート1 上に、ニトロセルロース系樹脂をバインダー樹脂に用いた着色インキを使用して、 グラビア印刷の2回重ね刷りで、灰色の全面ベタ柄の隠蔽層を兼用する装飾層3 10 を形成した。

次いで、下記組成の、艶消しシリカと共に炭酸マグネシウムも含む架橋硬化性 樹脂(電離放射線硬化性樹脂)からなる無溶剤のインキEを、図2の平面視形状 (拡大図示) の如き柄パターン形状の印刷版を用いて、セラミックドクターを用 いた1色刷りのグラビア印刷を行った。その印刷部分のインキは流展して非印刷 部分を被覆して、凸模様は単層で凸部も凹部も連続した層となった。そして、電 子線照射でインキを硬化させて架橋硬化物として凸模様2を形成して所望の化粧 シートを得た。そして、さらにこの化粧シートを用いて実施例5同様に、化粧材 を作製した。

#### 20 <u>インキE:</u>

15

25

エポキシアクリレートプレポリマー

2 4 質量部

希釈モノマー(トリメチロールプロパントリアクリレート) 76質量部

微粒子シリカ (平均粒径 0. 5 μ m)

0.5質量部

艶消しシリカ (平均粒径 8.5 μm)

10.5質量部

炭酸マグネシウム (平均粒径 8 μ m)

10質量部

滑剤(シリコーン系)

0. 4質量部

1. 2質量部

## [比較例7]

分散剤

実施例6に於いて、インキCの組成中の水酸化マグネシウム10質量部に代え



て、板状形状の箔片で平均粒径 2 μ mのタルクを 1 0 質量部含有させた他は、実施例 6 と同様の条件にて、化粧シートと化粧材を作製した。

# [性能評価]

ドクター筋の発生状況について、実施例 5、実施例 6、実施例 7、及び実施例 5 8について、グラビア輪転印刷機を用い、基材シートとして長尺帯状シート(巻き取りから巻きだして使用)を用いて化粧シート印刷時に、目視観察して評価した。その結果、いずれの実施例に於いても、通産 5 0 0 0 m印刷してもドクター筋が発生せず、その改善効果が認められた。一方、比較例 7 に於いては、1 時間印刷の時点でドクター筋発生が認められた。

5

٠,٠

## 請求の範囲

- 1. 基材上に、艶消しシリカを含有する電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化物からなる艶調整樹脂層を設けた化粧材において、前記艶消しシリカが脂肪酸系ワックスで表面処理されたシリカである、化粧材。
- 2. 基材上に、艶消しシリカを含有する電離放射線硬化性樹脂組成物の架橋硬化物からなる艶調整樹脂層を設けた化粧材において、前記艶調整樹脂層が、更に充填剤として、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムのいずれか一方又は両方を含有する、化粧材。
- 10 3. 前記艶調整樹脂層が模様状に部分的に形成され、該艶調整樹脂層による表面凹凸意匠を有する、請求項の範囲第1項または第2項に記載の化粧材。
  - 4. 請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の化粧材の製造方法であって、

前記艶調整樹脂層を形成するに際して、電離放射線硬化性樹脂組成物を無溶剤 15 で、ドクターブレードとグラビア版とを用いて形成する、化粧材の製造方法。

5. 基材シート上に凸模様が形成されている化粧シートにおいて、

該凸模様は、架橋硬化性樹脂のインキで形成され、且つ該インキによる印刷部分から非印刷部分に該印刷部分のインキを該印刷部分の凸なる形状を残して流展させて前記非印刷部分を被覆して成る、化粧シート。

- 20 6. 前記架橋硬化性樹脂が艶調整用の艶消しシリカと、該艶消しシリカよりも 平均粒径が小さい微粒子シリカとを含有する、請求の範囲第5項記載の化粧シー ト。
  - 7. 前記架橋硬化性樹脂が電離放射線硬化性樹脂である、請求の範囲第5項又は第6項記載の化粧シート。
- 25 8. 前記電離放射線硬化性樹脂が水酸化アルミニウムを含有する、請求の範囲 第7項記載の化粧シート。
  - 9. 前記電離放射線硬化性樹脂が艶調整用に艶消しシリカを含有し、更に充填剤として水酸化マグネシウム、又は炭酸マグネシウムのいずれかを含有する、請求の範囲第7項又は第8項記載の化粧シート。

- 10. 前記電離放射線硬化性樹脂が艶調整用に艶消しシリカを含有し、該艶消しシリカが脂肪酸系ワックスで表面処理されたシリカである、請求の範囲第項7項から第9項までのいずれかに記載の化粧シート。
- 11.請求の範囲第9項又は第10項記載の、艶消しシリカを含有する電離放射線硬化性樹脂からなる凸模様が形成されている化粧シートの製造方法であって、 凸模様を形成するに際して、電離放射線硬化性樹脂のインキを無溶剤で、ドクターブレードとグラビア版とを用いて形成する、化粧シートの製造方法。
- 12.被着基材上に、請求の範囲第5項から第10項までにいずれかに記載の 化粧シートを、その基材シートが被着基材と対向する向きで積層して成る、化粧 10 板。

1/4

図1

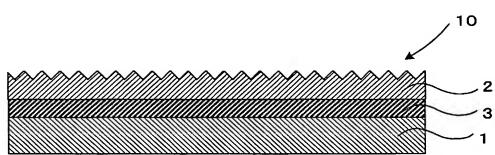
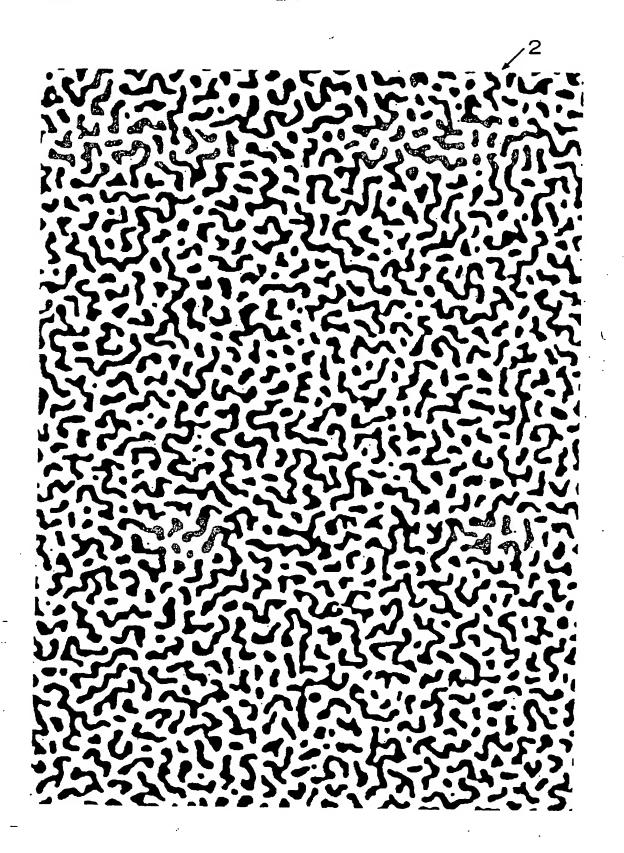
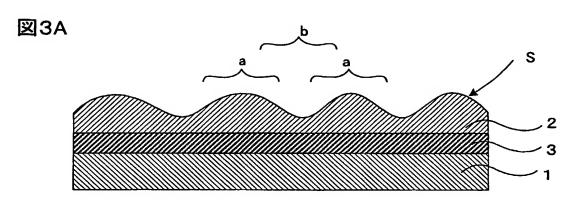
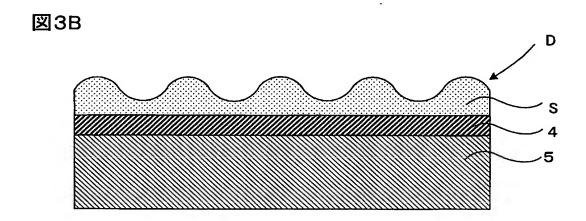


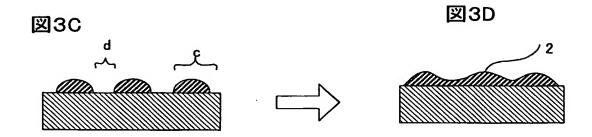
図2

2/4









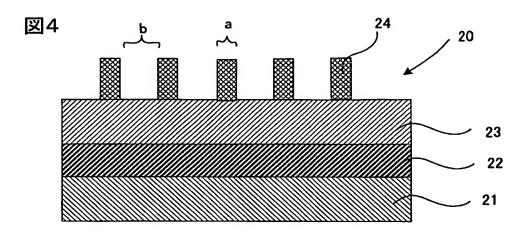
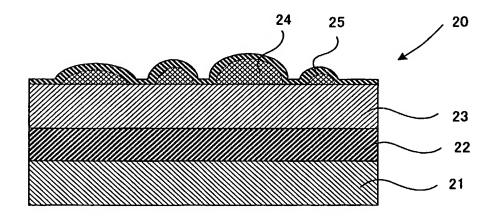


図5





International application No.
PCT/JP03/06739

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>7</sup> B32B33/00						
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC						
B. FIELDS SEARCHED						
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  Int.Cl <sup>7</sup> B32B27/00-27/42, B32B33/00						
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003						
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)						
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	JP 2000-211092 A (Dainippon 02 August, 2000 (02.08.00), Full text (Family: none)	Printing Co., Ltd.),	1-12			
A	JP 2001-18331 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 23 January, 2001 (23.01.01), Full text (Family: none)					
A	WO 00/03874 A1 (Dainippon Pi 27 January, 2000 (27.01.00), Full text (Family: none)	rinting Co., Ltd.),	1-12			
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C	See patent family annex.				
* Special categories of cited documents:  "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance:  "E" earlier document but published on or after the international filing date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  Date of the actual completion of the international search  23 September, 2003 (23.09.03)  "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention cannot document of particular relevance; the claimed invention cannot considered novel or cannot be considered to involve an invention cannot document of particular relevance; the claimed invention cannot document of particular relevance						
	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office  Authorized officer					
l Ecosimila N	1_	Telephone No.				

		国际山政権ラー「こ」)」「して	,, 00, 00				
A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. Cl' B32B33/00							
B. 調査を行った分野							
調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))							
Int. Cl' B32B27/00-27/42, B32B33/00							
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの							
日本国実用新案公報 1926-1996年							
日本国公開実用新案公報 1971-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年							
日本国登録実用新案公報 1994-2003年							
国際調査で使用	国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)						
C. 関連する	ると認められる文献						
引用文献の			関連する				
カテゴリー*			請求の範囲の番号 1-12				
A	JP 2000-211092 A   2000.08.02,全文(ファミ						
A	JP 2001-18331 A (7		1 - 1 2				
	2001.01.23,全文(ファミリーなし)						
A	WO 00/03874 A1 (大日本印刷株式会社) 1-12						
2000.01.27,全文(ファミリーなし)							
			(A. 3. 4. 60)				
C欄の続き	きにも文献が列挙されている。 	パテントファミリーに関する別 	戦を参照。 				
* 引用文献(		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表	された文献でなって				
I A J 特に関か もの	<b>車のある文献ではなく、一般的技術水準を示す</b>	出願と矛盾するものではなく、					
	頭日前の出願または特許であるが、国際出願日 公事されたもの	の理解のために引用するもの 「Y」特に関連のある文献であって )	当該文献のみで発明				
以後に公表されたもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明   「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの							
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 文献(理由を付す) 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに							
「O」ロ頭による開示、使用、展示等に言及する文献よって進歩性がないと考えられるもの							
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 「&」同一パテントファミリー文献							
国際調査を完	国際調査を完了した日 23.09.03 国際調査報告の発送日 14.10.03						
	国際調査機関の名称及びあて先 特許庁審査官(権限のある職員)/ 48 7722						
	日本国特許庁 (ISA/JP) 佐野 健治 (、印) 「中)						
	配千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101	内線 3430				

様式PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)